

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität von α -S,N-substituierten Alkinen in ihren Komplexen

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Julia Rüger, geb. am 17.07.1989 in Schwerin

Rostock, 20.12.2016

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2013 bis Dezember 2016 am Institut für Chemie der Universität Rostock am Lehrstuhl für Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. W. Seidel angefertigt.

Gutachter:

1. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Wolfram W. Seidel
Institut für Chemie, Universität Rostock
2. Gutachter: Prof. Dr. Uwe Rosenthal
Leibniz-Institut für Katalyse, Rostock

Datum der Einreichung: 20. Dezember 2016

Datum der Verteidigung: 4. April 2017

Erklärung

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Rostock, 20.12.2016

.....

Julia Rüger

Danksagung

An erster Stelle gilt mein Dank Herrn **Prof. Dr. Wolfram W. Seidel** für die Bereitstellung des interessanten Themas, das mir entgegengebrachte Vertrauen und vor allem für die vielen hilfreichen und anregenden Diskussionen wissenschaftlicher und persönlicher Natur. Vielen Dank, dass sie es mir ermöglicht haben an so vielen Weiterbildungen und Tagungen teilzunehmen!

Meinen lieben Kollegen danke ich von Herzen für diese außerordentlich schöne Zeit, die Unterstützung und das viele Lachen:

- **Kai Helmdach, Elisa Erdmann, Stephan Ludwig, Christoper Timmermann, Helge Lange, Dr. Julia Semmler und Dr. David Schallenberg.**

Ich möchte mich ebenfalls bei meinen Bachelor-Studenten bedanken. Die Zusammenarbeit mit euch hat mir besonders viel Freude bereitet:

- **Britta Maier, Lars-Erik Meyer und Christopher Timmermann.**

Für die Aufnahme von Messungen, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre, sei den Mitarbeitern aus den analytischen Abteilungen des Instituts für Chemie gedankt:

- Herrn **Dr. Dirk Michalik**, Frau **Brigitte Goronzi** und Frau **Heike Borgwaldt** für die Aufnahme der NMR-Spektren
- Herrn **Dr. Alexander Villinger**, Herrn **Dr. Alexander Hinz**, Herrn **Dr. Jonas Bresien**, Herrn **Dr. Christian Hering-Junghans** und Frau **Isabel Schicht** für die Durchführung und Auswertung der Röntgenstrukturanalysen
- Frau **Angela Weihs** für die Unterstützung bei der Aufnahme von UV/vis- und Infrarotspektren sowie der DSC-Messungen

Am Leibnitz-Institut für Katalyse e. V. möchte ich für die Unterstützung danken:

- Herrn **Prof. Dr. Detlef Heller** und Frau **Dr. Anja König** für die stopped flow UV/vis Messungen
- Frau **Prof. Dr. Angelika Brückner** und Frau Herrn **Dr. Dirk Hollmann** für die EPR-Messungen
- Frau **Dr. Christine Fischer** und Frau **Dipl.-Ing. Sigrun Roßmeisl** für die Massenspektrometrie.

Danksagung

In der physikalischen Chemie möchte ich mich bedanken, besonders bei:

- Herrn **Prof. Dr. Ralf Ludwig**, Frau **Elisabeth Oberem**, Herrn **Steffen Fischer**, Frau **Romina Eggers**, Herrn **Arend Rösel** und Frau **Katharina Klasen** für die Aufnahme von *stopped-flow* IR Spektren und Messungen in der OTTLE Zelle

An der Universiteit van Amsterdam danke ich:

- Herrn **Prof. Dr. Bas de Bruin** für die Möglichkeit einen Forschungsaufenthalt in der HomKat-Gruppe durchzuführen
- Meinen Kollegen **Dr. Linda Jungbloed**, **Dr. Sandra de Boer**, **Dr. Andrea Pascui**, **Dr. Mark Devillard**, **Dr. Sergio Gonell**, **Arthur Newton**, **Esther Vluegel**, **Fenna van de Watering**, **Esther Schippers**, **Sandra Nurtilla**, **Rene Becker**, **Dr. Stefan Leenders**, **Ricardo Zaffaroni**, **Vincent Vreeken** and **Danny Broere**, **Christophe Rebreyand** für die wundervolle Zeit in Amsterdam.

Marco, dir danke ich ganz besonders für das tägliche Kaffeetrinken, die Mittagspausen und deine aufbauenden und auch kritischen Worte! Deine Freundschaft und Unterstützung haben mir während der Promotion besonders viel bedeutet! Aber auch all meinen anderen Freunden danke ich von Herzen für diese außerordentlich schöne Zeit!

Mein größter Dank gilt meiner Familie, die trotz aller Höhen und Tiefen immer zum mir standen und mich mit aller Geduld sowohl finanziell als auch seelisch unterstützt haben.

Herzlichen Dank!

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Koordinationschemie von Alkinliganden, die in den beiden α -Positionen einmal mit Schwefel als Element der 3. Periode und einmal mit Stickstoff als Element der 2. Periode substituiert sind. Es gelang, heterobi- und trimetallische Komplexe zu isolieren, in denen das Alkin über den Kohlenstoff *side-on* an W und im S,N-Chelatmodus an Ru, Ir oder Pd gebunden ist. Die Synthese erfolgte in einem schrittweisen Aufbau der Alkine mit terminalen Donorzentren im W-Alkinkomplex. Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich daher mit der Synthese und Koordination von Brom-substituierten Alkinen im *side-on* Modus an den $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2]^+$ -Baustein ($\text{Tp}' = \text{Tris}(3,5\text{-dimethylpyrazolyl})\text{borat}$). Darauf folgende nukleophile Substitution in α -Position des Alkins mit verschiedenen Aminen erlaubte die Isolierung von Aminyl- und deren Überführung in Iminyl-funktionalisierte Alkinkomplexe. In Folge der Oxidation der erhaltenen Verbindungen konnte über verschiedene spektroskopische Methoden (UV/vis, EPR, IR) metallstabilisierte Iminylradikale nachgewiesen werden. Im Anschluss werden die verschiedenen Abspaltungsmechanismen der Schutzgruppen diskutiert, wobei eine Umlagerung bei der reduktiven Entfernung der Bn-Gruppe am Stickstoff zu einem Carbenkomplex beobachtet wurde, die im Ergebnis einer reversiblen Protonierung zu einem Alkinkomplex mit primärer Aminfunktion führte. Durch eine alternative Syntheseroute konnte ein Komplex mit terminaler Schwefelfunktion erhalten werden, der sich als geeigneter S,N-Chelatligand für die Synthese polynuklearer Komplexe erwies. Am Beispiel eines W/Ru-Komplexes in verschiedenen Oxidationsstufen konnte die Frage, inwieweit es sich bei diesen Verbindungen hinsichtlich der beiden Metalle um gemischtvalente Systeme handelt, durch eine Reihe spektroskopischer Untersuchungen einschließlich EPR und Röntgenabsorptionsspektroskopie zweifelsfrei geklärt werden.

Summary

In this thesis, investigations on the coordination chemistry of alkynes with sulfur and nitrogen substituents in α -position are presented. The successful synthesis of heterobi- and -trimetallic complexes with *side-on* coordination via the triple bond of the alkyne and chelating coordination of the S,N-donor substituents to Ir, Ru or Pd was realized. The first part focuses on the synthesis and coordination of bromosubstituted alkynes in a *side-on* fashion at the $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2]^+$ -building block ($\text{Tp}' = \text{Tris}(3,5\text{-dimethylpyrazolyl})\text{borat}$). Nucleophilic substitution with several amines in α -position of the coordinated alkyne allowed the isolation of aminyl substituted complexes, which could subsequently be converted to the corresponding iminyl complexes by deprotonation. Stoichiometric oxidation of these iminyl complexes led to metal stabilized iminyl radicals, which was proven by a combination of different spectroscopic methods (UV/vis, EPR, IR). Moreover, different thiol protective group techniques were tested. Reductive removal of a benzyl group at N led to a rearrangement into a cyanide substituted carbene complex, which was reversibly converted into an alkyne complex with terminal primary amine group. Finally, by using an alternative synthetic route an alkyne complex with terminal S atom could be obtained, which turned out to be a versatile S,N-chelate ligand for the formation of polynuclear complexes. The mixed valence behavior of a W/Ru complex in two different oxidation states was extensively examined and unequivocally proven by a set of different spectroscopic techniques including EPR and X-ray absorption spectroscopy.

Inhaltsverzeichnis

Erklärung	II
Danksagung	III
Zusammenfassung	V
Summary	V
Inhaltsverzeichnis	VI
Abkürzungsverzeichnis	VIII
Vom SI-System abweichende Einheiten	IX
1. Einleitung	1
1.1 Stand der Forschung	4
1.1.1 Stickstoffdonoren	5
1.1.2 Sauerstoffdonoren	8
1.1.3 S-Donoren	10
1.2 Zielsetzung und eigene Vorarbeiten	13
2. Ergebnisse und Diskussion	15
2.1 Synthese Bromosubstituierter Alkine	15
2.2 Darstellung und Eigenschaften der Bromoalkinkomplexe	18
2.3 Nukleophile Substitution mit verschiedenen Aminen	21
2.3.1 Nukleophile Substitution mit Phosphor-Nukleophilen	21
2.3.2 Substitution mit Stickstoff-Nukleophilen	24
2.4 Reaktionen der α -S,N-Alkinkomplexe	31
2.4.1 Deprotonierung mit Lithiumdiisopropylamid	31
2.4.2 Deprotonierung mit Kaliumhydrid	35
2.4.3 DFT-Analyse	39
2.4.4 elektronische Eigenschaften der Verbindungen	40
2.5 Non-innocence	41
2.5.1 Oxidation mit $[\text{FeCp}(\text{CpCOMe})]\text{BF}_4$	43
2.5.2 Oxidation mit NOBF_4	45

Inhaltsverzeichnis

2.5.3	Oxidation mit Thianthreniumtetrafluorobrat.....	48
2.5.4	Einfluss der Reste auf Radikalstabilität	53
2.6	Schutzgruppenabspaltung.....	59
2.6.1	Abspaltung der Benzylschutzgruppe.....	59
2.6.2	Synthese eines sekundären Aminkomplexes.....	63
2.6.3	Abspaltung der TMS-C ₂ H ₄ Schutzgruppe.....	67
2.7	Polynukleare Komplexe	72
2.7.1	Synthese eines [Tp'W(CO) ₂ -η ² -C,C'-C ₂ (S)(NBn)-κ ² -S,N-Ir(bipy) ₂] Komplexes 72	
2.7.2	Synthese eines [Tp'W(CO) ₂ -η ² -C,C'-C ₂ (S)(NBn)-κ ² -RuCpPPh ₃] Komplexes .	78
2.7.3	Synthese eines [{Tp'W(CO) ₂ -η ² -C,C'-C ₂ (S)(NBn)-κ ² } ₂ Pd] Komplexes	86
3.	Zusammenfassung.....	90
4.	Anhang.....	96
4.1	Arbeitstechnik.....	96
4.2	Analysenmethoden	96
4.3	Darstellung der Verbindungen.....	99
4.4	Daten der Röntgenkristallstrukturanalysen	130
5.	Literaturverzeichnis	155

Abkürzungsverzeichnis

acdt²⁻	Acetylendithiolat	MeLi	Methylolithium
ber.	berechnet	(Me-)THF	(1-Methyl)-Tetrahydrofuran
Bn	Benzyl	MLCT	<i>metal to ligand charge transfer</i>
Boc	Butyloxycarbonyl	MMCT	<i>metal to metal charge transfer</i>
Bu	Butyl	NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
bzw.	beziehungsweise	<i>n</i>-BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
Cp	Cyclopentadienyl	NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
Cy	Cyclohexyl	<i>o</i>	<i>ortho</i> <i>optical transparent thin layer</i>
δ	delta (chemische Verschiebung NMR)	OTTLE	<i>electrochemical</i>
dmpe	1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan	<i>p</i>	<i>para</i>
dppa	1,2-Bis(diphenylphosphino)acetylen	PCET	<i>proton coupled electron transfer</i>
ECE	<i>Electron - Chemical Reaction - Electron</i>	Ph	Phenyl
ECP	<i>effective core potential</i>	ppm	<i>parts per million</i>
EN	Elektronegativität	qi	quintett
EPR	<i>electron paramagnetic resonance</i>	s	<i>strong</i> (IR), Singulett (NMR)
EA	Elementaranalyse	sim.	simuliert
exp.	experimentell	TBA	Tetrabutylammonium
gef.	gefunden	(TD-)DFT	(time-dependent) density functional theory
hfc	<i>hyperfine coupling constant</i>	theor.	theoretisch
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>	Thia	Thianthren
IR	Infrarot	TMS	Trimethylsilyl
KOtBu	Kalium- <i>tert</i> -butanolat	Tp'	Tris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat Bis(diphenylphosphinoethyl)phenyl-
kov	kovalenz	Triphos	phosphin
LDA	Lithiumdiisopropylamid	UV/vis	Ultraviolett/ <i>visible</i>
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i> <i>medium</i> (IR), <i>meta</i> (NMR), <i>Multiplett</i>	w	<i>weak</i> (IR)
m	(NMR)	XANES	<i>X-ray absorption near edge spectroscopy</i>
MeCN	Acetonitril		

Vom SI-System abweichende Einheiten

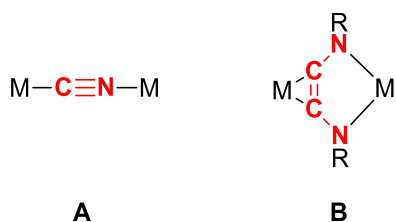
Vom SI-System abweichende Einheiten

Größe	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Frequenz	MHz	Megahertz	$1 \text{ MHz} = 10^6 \text{ s}^{-1}$
	Hz	Hertz	$1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$
Länge	Å	Ångström	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Leistung	mW	Milliwatt	$1 \text{ mW} = 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$
Temperatur	°C	Grad Celsius	$x^\circ\text{C} = (x + 273.15) \text{ K}$
Volumen	ml	Milliliter	$1 \text{ ml} = 1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$
Wärmemenge	kJ	Kilojoule	$1 \text{ kJ} = 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$
Wellenzahl	cm^{-1}	reziproke Zentimeter	$1 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ m}^{-1}$
Zeit	h	Stunde	$1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$
	min	Minute	$1 \text{ min} = 60 \text{ s}$

1. Einleitung

Das Verständnis der Kooperativität zweier Übergangsmetallzentren, die über einen Brückenliganden miteinander verknüpft sind, ist derzeit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Der Grund für den rasanten Interessenanstieg an mehrkernigen Übergangsmetallverbindungen ist unter anderem in der zentralen Bedeutung bimetallischer Reaktionszentren in zahlreichen Metalloenzymen sowie in der Entwicklung molekularer Magnete als ultimativ dichtestes Speichermedium zu suchen. Beispiele für Metalloenzyme mit mehrkernigem Cofaktor sind die CO-Dehydrogenase, die die Redoxreaktion zwischen CO und CO₂ katalysiert oder auch die Acetylcoenzym A Synthase die mit der CO-Dehydrogenase ein bifunktionales System bildet, welches die Synthese von CO₂ zu Acetyl-Coenzym A katalysiert.^[1] Als prominentestes Beispiel polynuklearer Metalloenzyme kann die Klasse der Hydrogenasen genannt werden. Hierbei handelt es sich um Clusterverbindungen mit Eisen oder Nickel als Zentralatom, welche über Thiolateinheiten als Brückenliganden verknüpft sind. Diese Verbindungen sind in der Lage Protonen höchst effizient, bzw. bei niedriger Überspannung elektrokatalytisch in Wasserstoff umzuwandeln.^[2] Als weiterer sehr verbreiteter Brückenligand ist das Cyanidion zu nennen, welches sich in der Darstellung molekularer Magnete bewährte, denn für eine Aufrechterhaltung starker magnetischer Wechselwirkungen zweier oder mehrerer Metallzentren wird ein möglichst kleiner Ligand benötigt.^[3] Die Kopplung der verknüpften Metalle ist umso stärker, je besser der möglichst ungesättigte Brückenligand eine Konjugation fördert. Donor-substituierte Alkine, die das grundlegende Thema der vorliegenden Arbeit bilden, besitzen in dieser Eigenschaft ein Alleinstellungsmerkmal. Vergleicht man den Metall-Metall-Abstand eines binuklearen Komplexes mit linear verbrückendem Cyanid **A** mit einem binuklearen Komplex mit α -Diaminoacetylen im κ^2 -C,C'- η^2 -N,N-Koordinationsmodus **B** so sollte der Abstand in **B** auf Grund der Abwinkelung der α -N-Donorsubstituenten kürzer sein als in **A** (Schema 1). So beträgt in einem Mn-Nb Cluster $\{[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Pyrazol})_4]_2[\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ von *Pinkowicz et al.* mit CN-Brückenligand der M-M-Abstand 5.6 Å im Vergleich zu 4.2 Å in dem Diaminoacetylen-verbrückten Komplex von *Cotton et al.* $[(\text{MeCN})_4\text{Cl}_2\text{Nb}^{\text{IV}}-\eta^2\text{-C,C'}-\kappa^2\text{-N,N'}-(\text{NMe})\text{CC}(\text{NMe})\text{-Nb}^{\text{IV}}\text{Cl}_4]$.

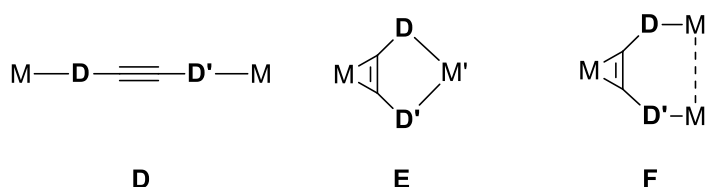
Einleitung



Schema 1: Vergleich M-M Abstand in polynuklearen Komplexen mit Acetylendiamin oder linearem Cyanid als Brückenligand.

Die Arbeitsgruppe *Seidel* publizierte im Jahr 2005 eine Arbeit über die Fähigkeit von Acetylendithiolat (acdt^{2-}) als vierzähliger Brückenligand zu fungieren, in der erstmals der ebengenannte Ligand als ambidenter Brückenligand mit Alkinkoordination auf der einen Seite und chelatartiger Schwefelkoordination auf der anderen Seite verwendet werden konnte.^[4] Zahlreiche darauffolgende Veröffentlichungen, die die Synthese von α -donorsubstituierten Alkinen und die Reaktivität von mono- und polymetallischen Komplexen auf acdt^{2-} -Basis diskutieren, verdeutlichen das Potential von α -donorsubstituierten Alkinen als Brückenliganden.^[5] Sie erlauben neben dem bereits genannten Bindungsmotiv **E** (Abbildung 1) noch weitere Verknüpfungsmöglichkeiten wie der linearen Koordination des Alkins über die Donoratome ohne Alkinkoordination **D**. Interessant wäre auch ein Koordinationsmodus **F**, in dem das Alkin *side-on* an ein Metallzentrum koordiniert und, bei geringfügiger Abwinkelung der Substituenten, die beiden Donoratome jeweils an ein separates Metallzentrum koordinieren. Darüber hinaus kann nicht nur der Bindungsmodus variiert werden. Es ist auch eine Modifizierung der Donoren denkbar, wodurch die elektronischen Eigenschaften potentieller polynuklearer Komplexe beeinflusst und unter Umständen sogar extern steuerbar gemacht werden. Im Arbeitskreis *Seidel* wird der Fokus in erster Linie auf die Synthese und Untersuchung heterobi- bzw. polymetallischer Komplexe des Typs **E** gelegt. Die $\eta^2\text{-C,C'}$ -Koordination des Alkins auf der einen Seite und die $\kappa^2\text{-D,D'}$ -Koordination auf der anderen erzeugt einen planaren Chelatring zwischen den Metallzentren mit ungesättigtem Charakter, der eine starke elektronische Kopplung ermöglicht. Ein-Elektronen-Oxidationsprozesse zeigen spektroskopische und strukturelle Effekte an beiden Metallzentren, womit diese als gemischt-valent betrachtet werden können.

Einleitung



neutrale Donoren:

$-\text{NR}_2$, $-\text{OR}$, $-\text{PR}_2$, $-\text{SR}$,
 $-\text{SeR}$

anionische Donoren:

$-\text{NR}^-$, $-\text{O}^-$, $-\text{PR}^-$, $-\text{S}^-$,
 $-\text{Se}^-$

Abbildung 1: Ausgewählte Koordinationsmöglichkeiten von α -donorsubstituierten Alkinen als Brückenliganden und Auflistung möglicher Donoren.

Das Verständnis der intermetallischen Wechselwirkung verbrückter Metallzentren ist eines der zentralen Herausforderungen in diesem Forschungszweig.^[6] *Robin* und *Day* haben für die Wechselwirkungen in symmetrischen, homobimetallischen Komplexen eine Klassifikation entwickelt (Abbildung 2).^[7] Die Einteilung erfolgt nach Stärke der Wechselwirkung beider Metallzentren untereinander in Abhängigkeit ihres Abstandes zueinander. Verbindungen der Klasse I zeigen keine, bis vernachlässigbare Wechselwirkungen miteinander, sodass das System die Eigenschaften isolierter Metallzentren mit definierten Oxidationsstufen besitzt. Das Gegenteil dazu stellt die Klasse III dar, in der aus dem Fehlen jeglicher spektroskopischen Differenzierung auf eine gemischtvalente Oxidationsstufe für beide Metallzentren geschlossen wird. Das bekannteste Beispiel ist das *Creutz-Taube*-Ion $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{+2.5}-N-(\text{Pyrazin})-N-\text{Ru}^{2.5+}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ mit einer auch kristallographisch belegten Oxidationsstufe beider Ru-Metallzentren von +2.5.^[8] Die Eigenschaften des Systems sind entsprechend vollkommen neu, was sich dadurch äußert, dass sie sich in ihren Eigenschaften im Wesentlichen von den isolierten Einzelbausteinen unterscheiden. Folglich stellt die Klasse II den Zustand eines bimetalischen Systems dar, in der die elektronische Kooperativität moderat ist. In der Folge ist das ungepaarte Elektron an einem Metallzentrum vibronisch lokalisiert, kann aber durch einen äußeren Einfluss (Temperatur, Druck, optische Energie) in einen delokalisierten Zustand überführt werden, in dem eine Energiebarriere ΔG überwunden wird.^[9]

Einleitung

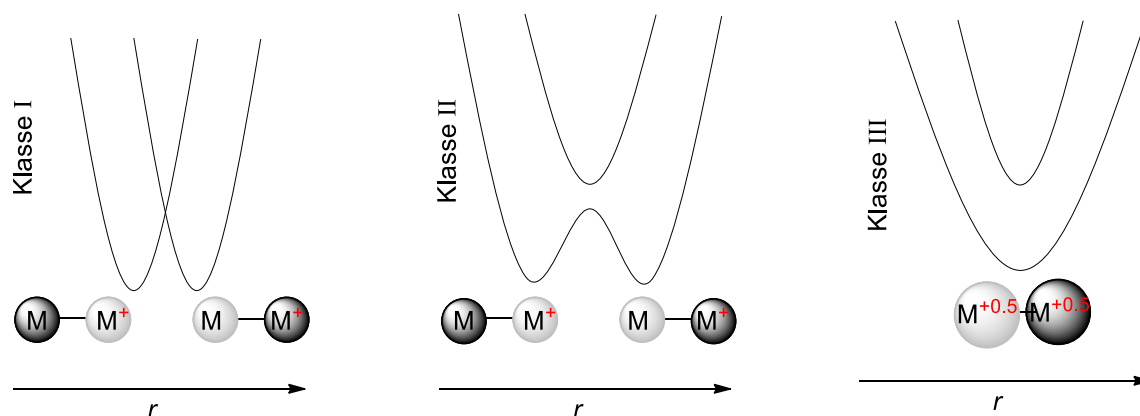


Abbildung 2: Potential-Energiekurven für gemischtvalente Verbindungen der Klassen I bis III nach Robin Day.^[9]

Ein Spezialfall am Übergang der Klassen I/II nach der Klassifizierung von *Robin* und *Day* ist die Valenztautomerie. Valenztautomerie kann auch in monometallischen Komplexen auftreten, sofern sie einen redox-aktiven (*non-innocent*) Liganden besitzen. Dabei wird durch einen äußeren Einfluss das redoxaktive Zentrum, welches klassischerweise das Metallzentrum ist, auf den Liganden übertragen. Entscheidend dabei ist, dass es ebenfalls eine Energiebarriere zwischen den beiden Redoxisomeren zu überwinden gilt, sodass es auch hier eine Doppelminimumanordnung in der Potentialkurve vorzufinden ist. Bimetallische Valenztautomere nach *Robin* und *Day* umfassen schlussendlich zwei redoxaktive Metallzentren, die jeweils zwei Oxidationsstufen einnehmen können. Die lokalisierten Oxidationsstufen sind hinreichend stabil und lassen sich durch einen intramolekularen Elektronentransfer ineinander umwandeln.^[9,10]

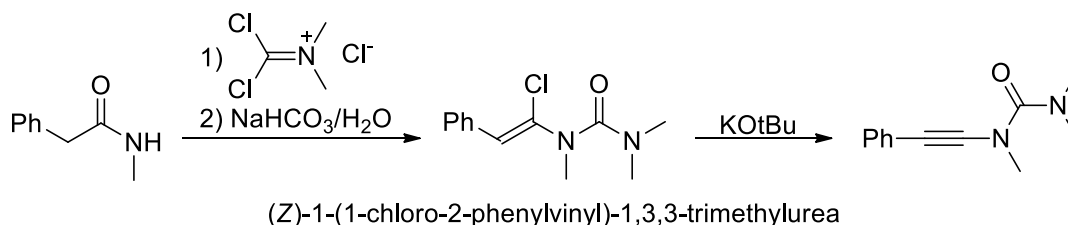
1.1 Stand der Forschung

Polynukleare Übergangsmetallverbindungen mit α -heterodonorsubstituierten Alkinen als Brückenligand sind bisher vorrangig für Bis(diphenylphosphanyl)acetylen (dppa) beschrieben worden, was vermutlich an der leichten Zugänglichkeit des freien Alkins liegt. Die Schwierigkeit der Synthese von polynuklearen Verbindungen mit dppa als Brückenliganden liegt jedoch in erster Linie an der hohen Tendenz der Phosphangruppen über das freie Elektronenpaar zu koordinieren. Eine Koordination der Dreifachbindung wird offenbar häufig gehindert. Dennoch ist eine Reihe von Alkinkomplexen mit terminalen Phosphangruppen synthetisiert worden, wobei ausgewählte Vertreter zweikernige Komplexe bilden.^[11] Ein Cp_2Zr -Komplex mit *side-on* koordiniertem dppa, der in Lösung eine zusätzliche rückwärtige Koordination an dasselbe Metall zeigt, ist von *Rosenthal* vorgestellt worden.^[12] Wie schon eingangs erwähnt, ist die Synthese von polynuklearen Verbindungen auf Basis des acdt^{2-} intensiv untersucht worden. Alkinkomplexe, die Donoren der zweiten Periode wie Sauerstoff

oder Stickstoff enthalten, sind weitaus geringer in der Literatur vertreten. Im Folgenden soll ein Überblick gegeben werden.

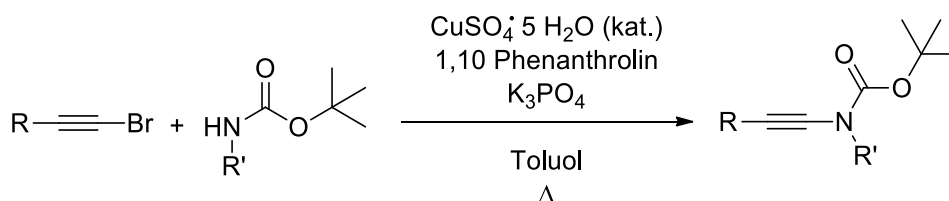
1.1.1 Stickstoffdonoren

Die Synthese freier Alkine mit Stickstoffsubstitution in α -Position beschränkt sich im Wesentlichen auf Verbindungen, die als Reste am Stickstoffatom elektronenziehende Gruppen besitzen, die eine Isomerisierung der Alkine verhindern. Die erste Darstellung stickstofffunktionalisierter Alkine gelang der Arbeitsgruppe um *Viehe* im Jahre 1963 über eine baseninduzierte Eliminierung von Kaliumchlorid und *tert*-Butanol eines Harnstoffderivates (Schema 2), welches über die Reaktion eines sekundären 2-Phenylacetamids mit Phosgeniminiumchlorid synthetisiert wurde.^[13]



Schema 2: Synthese freier Alkine mit Stickstoffsubstitution nach *Viehe*.

Ein Meilenstein in der Synthese N-donorsubstituierter Alkine stellt die kupferkatalysierte Darstellung von Inamiden dar, welche von *Hsung* publiziert worden ist. Dadurch wurde eine große Bandbreite an stickstoffsubstituierten Alkinen zugänglich. Unter anderem konnte dabei ein Alkin mit einer NR-Boc-Gruppe synthetisiert werden. Die Boc-Schutzgruppe lässt sich unter basischen Bedingungen leicht abspalten und fand auch schon in der Schutzgruppentechnik von Schwefelalkinen Anwendung.^[14]

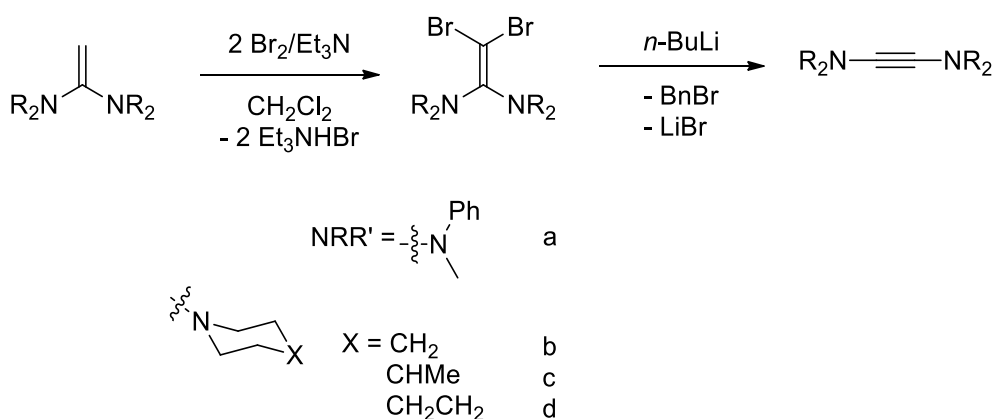


Schema 3: Synthese von Alkinen mit N-Substitution in α -Position und Schutzgruppenrest.

Die Synthese von Diamino-Acetylenen, welche auch direkt in der Koordinationschemie Anwendung fanden, wurde von der Arbeitsgruppe *Tamm* veröffentlicht. In einem ersten Schritt wurden verschieden substituierte 1,1-Ethendiamine zweifach in 2-Position bromiert und anschließend mit 2 Äquivalenten *n*-BuLi über eine *Fritsch-Buttenberg-Wiechell* Umlagerung in die entsprechenden Indiamine überführt. Die Reste an der

Einleitung

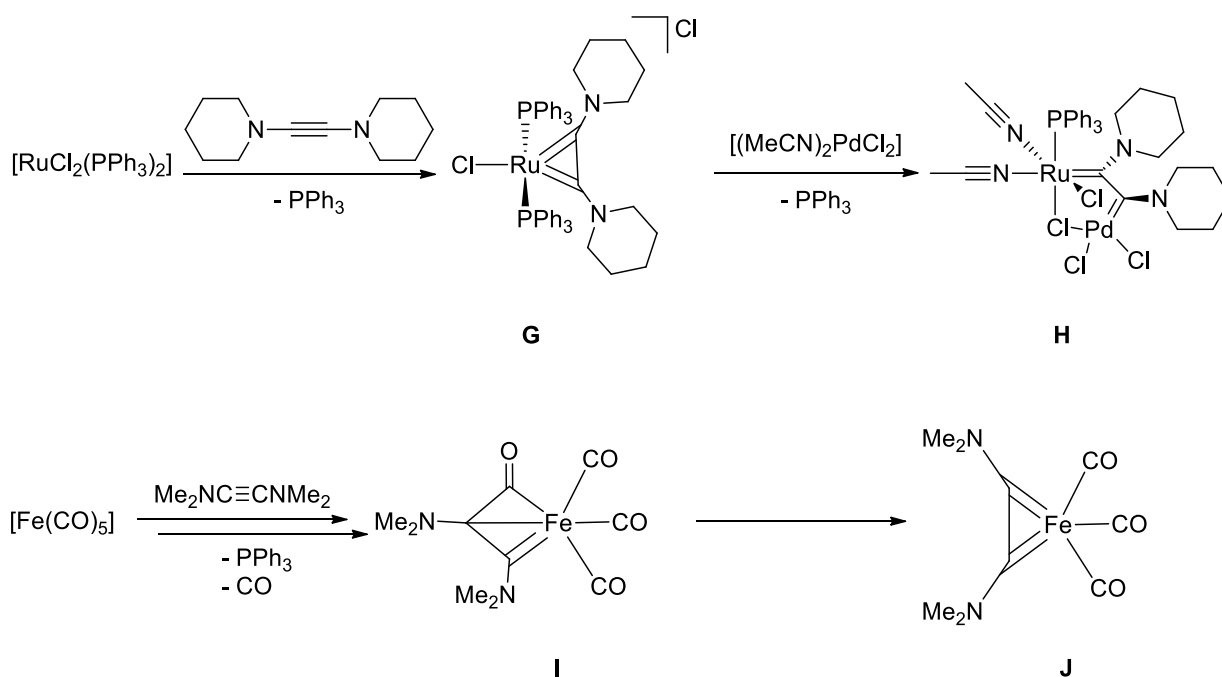
Stickstoffsubstitution variieren dabei von einfachen Alkylgruppen bis hin zu aromatischen und aliphatischen Ringsystemen.^[15] Auf Grund ihrer mangelnden intrinsischen Stabilität ist die Synthese freier Diaminoacetylene mit primären oder sekundären Aminosubstituenten jedoch nicht möglich.



Schema 4: Synthese von Indiamiden nach *Tamm*.

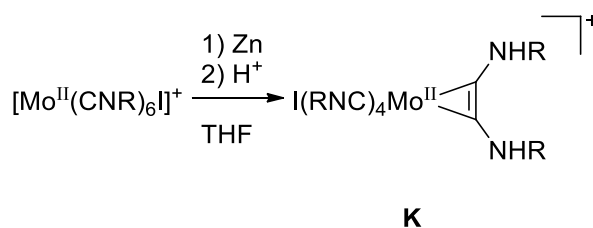
Die auf diese Weise dargestellten Alkine konnten erfolgreich *side-on* an Metallzentren koordiniert werden, indem beispielsweise PPh_3 in $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)]$ gegen Bispiperidylacetylen substituiert wurde. Versuche, auf dieser Basis heterobimetallische Komplexe, die ein κ^2 -Bindungsmotiv über die beiden N-Atome aufweisen, scheiterten offensichtlich an der geringen Nukleophilie der Stickstoffsubstituenten. Die geschwächte Donorfähigkeit der Aminosubstituenten infolge der Konjugation mit dem π -System der Dreifachbindung wird an der Planarität um die N-Atome in den beschriebenen Molekülstrukturen deutlich. (Schema 5:).^[16] Zuvor publizierte bereits *Filippou* die Synthese eines Diaminoacetylenkomplexes mit Fe als Zentralmetall. Dabei kam es in einem ersten Schritt zur Insertion des Alkins und folglich zur Ausbildung eines Ferrabicyclobutenons **I**. Durch die Bestrahlung von **I** und dem Austritt eines CO-Liganden konnte die Verbindung in den *side-on* Alkinkomplex **J** überführt werden.

Einleitung



Schema 5: Synthese der Alkindiamin-Komplexe nach *Tamm* und *Filippou*.

Eine eingeführte Methode zur Darstellung von Alkinkomplexen mit sekundären Aminosubstituenten ist die reduktive Kupplung von Isocyaniden direkt am Metallzentrum. Erste Untersuchungen dazu stammen von *Lippard*. Die Reaktion von $[\text{Mo}(\text{CNR})_6\text{I}]^+$ mit Zinkpulver in saurer THF Lösung führte zur Verbindung **K**.^[17]

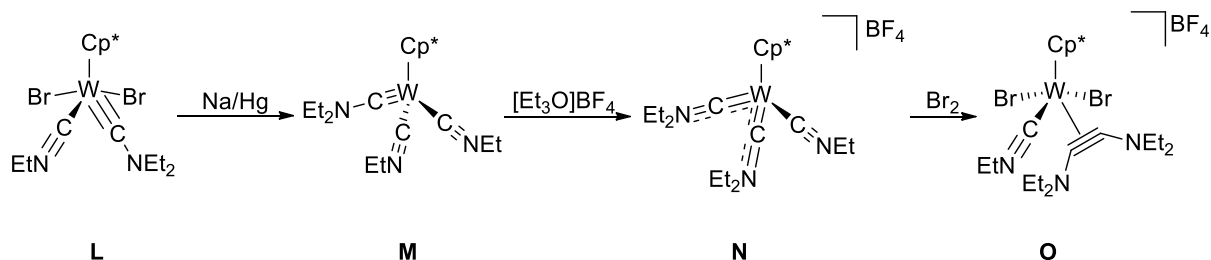


Schema 6: Synthese des Komplexes **K** nach *Lippard*.

Verwandte Reaktionen gelangen der Arbeitsgruppe *Filippou*. Statt eines d^4 -Mo Systems, für die die Kupplung von Isocyaniden symmetriee erlaubt ist, fand ein Wolfram-System mit Cp^* als Co-Ligand Verwendung. In einem erst Schritt wurde die Ausgangsverbindung **L** mit Natriumamalgam reduziert unter Eliminierung von Natriumbromid und Koordination eines weiteren Isonitrilliganden zu **M**. Ein Schlüsselschritt der Reaktion ist die Ethylierung eines

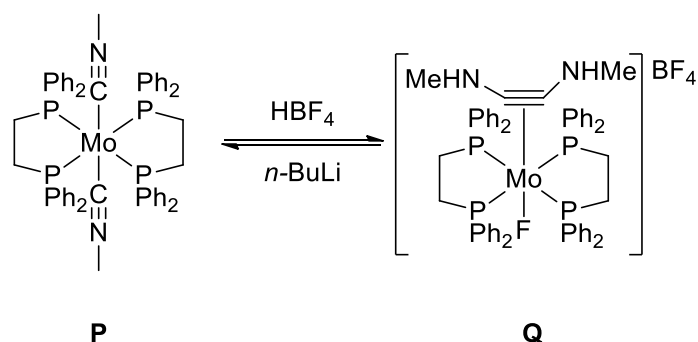
Einleitung

Isonitrilliganden der Verbindung **L** mit Hilfe eines Meerweinsalzes, wobei ein Bis(diethylaminocarbin)derivat entsteht. Die Kupplung beider Bis(carbin)-Liganden wird durch erneute Oxidation mit Brom induziert und führt letztendlich zum Diaminoacetylen-Komplex **O**.^[18]



Schema 7: Syntheseroute zur Darstellung von *side-on* Diaminoacetylen-Komplexen nach *Filippou* über reduktive Kupplung von Isocyaniden.

Mechanistische Untersuchungen zu einer ähnlichen Reaktion wurden von *Pombeiro* publiziert. In diesem Zuge wurde ebenfalls die Reversibilität der Reaktion nachgewiesen. Die Kupplungsreaktion der koordinierten Isocyanid Liganden in der Mo^0 -Verbindung **P** wird durch Protonierung ausgelöst, wobei die Ladung durch einen zusätzlichen F^- -Liganden im Komplex teilweise kompensiert wird. Die Rückreaktion erfolgt mit Hilfe einer sehr starken organischen Base. Sekundäre Aminogruppen am koordinierten Alkin tendieren offensichtlich dazu, sich unter Deprotonierung in Isocyanid-Liganden zu isomerisieren.^[19]



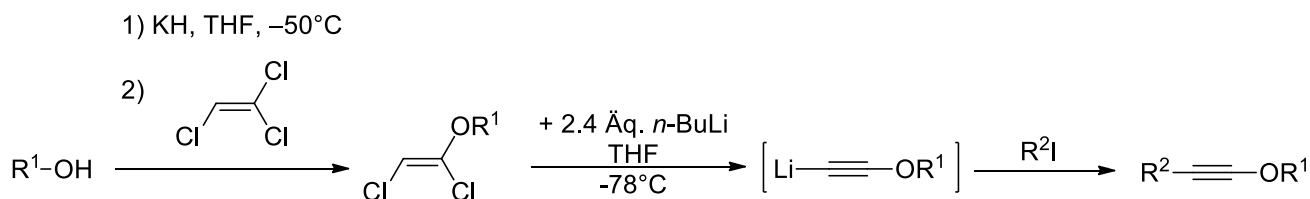
Schema 8: Reversible reduktive Kupplung von Isocyaniden nach *Pombeiro*.

1.1.2 Sauerstoffdonoren

In der Literatur werden vier relevante Synthesemethoden zur Darstellung von Alkoxyacetylenen vorgestellt. Die erste Variante (Schema 9) beschreibt die Reaktion von Kaliumalkoxiden mit Trichlorethen bei tiefen Temperaturen. Durch die Zugabe von mehr als zwei Äquivalenten $n\text{-BuLi}$ kommt es im zweiten Schritt zur Eliminierung von LiCl und zum Halogen-Lithium-Austausch. Das entsprechende Lithiumorganyl kann über die Umsetzung

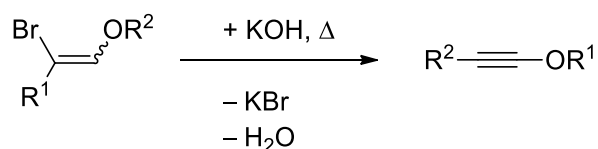
Einleitung

verschiedener Iodoalkane oder Wasser in die entsprechenden Alkinylderivate überführt werden.^[20,21]



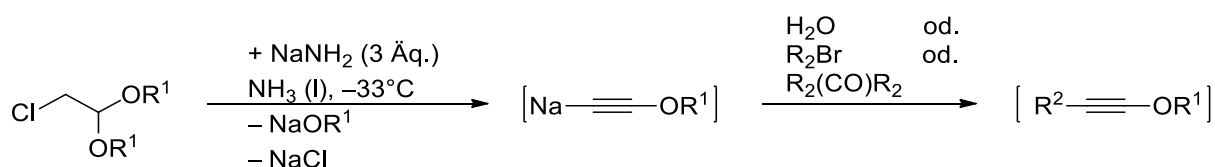
Schema 9: Reaktionsschema der Synthese von Alk-1-inylderivaten. (R^1 = 1-Menthyl, 3 β -Cholesteryl, CH(*i*Pr)Ph; R^2 = H, me, Et, Pr, Allyl)

Ein zweites Beispiel beinhaltet die Umsetzung von Halovinylethern mit Kaliumhydroxid bei hohen Temperaturen. Die Ausbeuten sind jedoch stark abhängig vom *E/Z*-Isomerenverhältnis des Eduktes. Nur die *Z*-Isomere können die gewünschte *trans*-Dehalogenierung durchlaufen.^[20,22]



Schema 10: Reaktionsschema der Synthese von Alk-1-inylderivaten (R^1 = H, Me, Et, Pr, *i*Pr, Bu, $(\text{CH}_2)_4\text{Me}$, $(\text{CH}_2)_5\text{Me}$, $(\text{CH}_2)_7\text{Me}$; R^2 = Me, Et, Bu, *i*Pr).

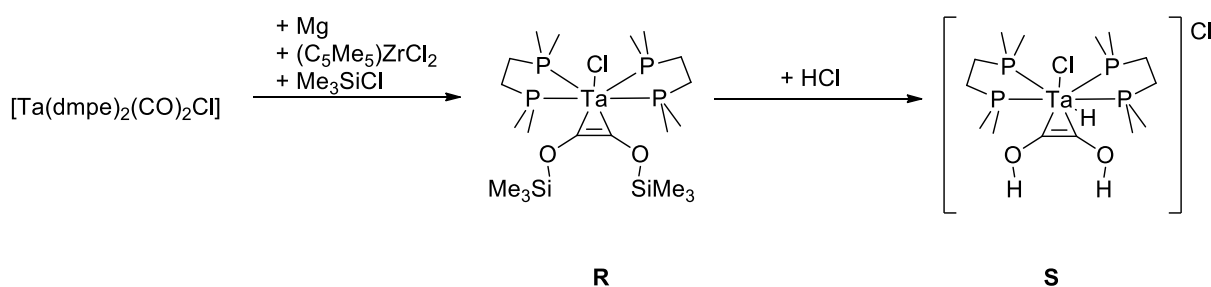
Entsprechende Alkine können darüber hinaus über die Eliminierung der von Na-Alkoholaten und NaCl synthetisiert werden. Dabei werden die kongruenten Chloroacetaldehyddialkylacetale in flüssigem Ammoniak bei verminderter Temperatur mit NaNH_2 umgesetzt. Das dabei intermediär gebildete Natriumalkoxyacetylid kann mit verschiedenen Alkylhalogeniden oder Ketonen in die entsprechenden Alkoxyacetylene umgewandelt werden.^[20,23] Die Koordination solcher Alkine ist in der Literatur kaum dokumentiert.



Schema 11: Reduktive Darstellung von Alkoxyacetylenen aus Chloroacetaldehyddialkylacetalen (R^1 = Me, Et, Pr; R^2 = Me, Et, Bu).

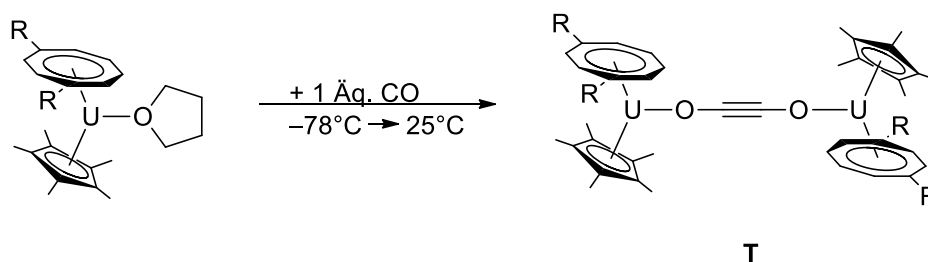
Einleitung

Der Hauptzugang zu Alkinkomplexen mit Sauerstoffdonoren liegt wiederum in der reduktiven Kupplung koordinierter CO-Moleküle. So gelang es der Arbeitsgruppe *Lippard* erstmals, zwei CO Liganden ausgehend von $[\text{Ta}(\text{dmpe})_2(\text{CO})_2\text{Cl}]$ mittels Reduktion mit Magnesium in der Gegenwart von Cp^*ZrCl_2 und anschließender Zugabe von Trimethylsilylchlorid in den Komplex **R** (Schema 12) mit *side-on* Koordination des resultierenden Alkins $\text{Me}_3\text{Si-O-C}\equiv\text{C-O-SiMe}_3$ zu überführen. Anschließende Umsetzung des Komplexes mit 3 Äquivalenten HCl führt zur Generierung und Stabilisierung des koordinierten Acetylendiols.^[24]



Schema 12: Synthese der Komplexe **R** und **S** nach *Lippard*.

Die Reaktion ist insofern interessant, als dass das freie Acetylendiol intrinsisch instabil ist und bisher nur in einer Argonmatrix bei 10 K von Maier und Rohr nachgewiesen werden konnte.^[25] Selbiges gilt für Amino-Acetylene mit sekundärer Aminfunktion. Das stabilere $\text{KOC}\equiv\text{COK}$ führt grundsätzlich zur linearen Koordination des Acetylendiolats. Eine lineare Koordination lässt sich auch in der zweikernigen U(VI) Verbindung von *Arnold*, in der die reduktive Kupplung durch die Oxidation von U(III) zu U(IV) induziert wird.^[26]

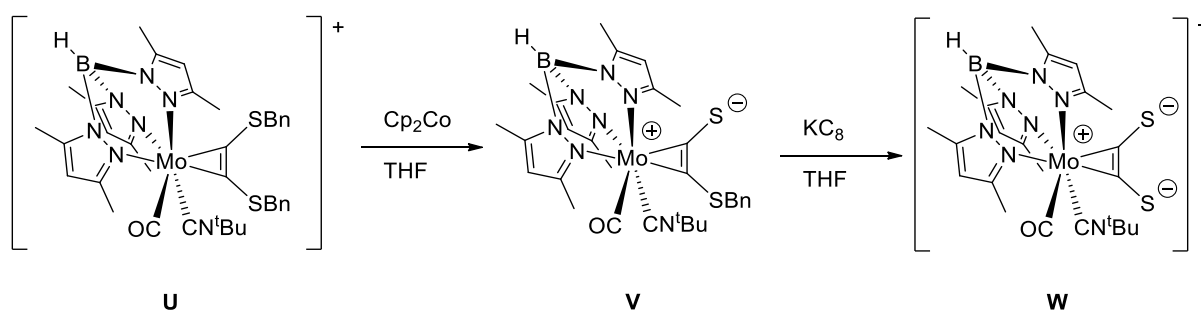


Schema 13: Reduktive Kopplung von Kohlenstoffmonoxid an U(IV) nach *Arnold*.

1.1.3 S-Donoren

Die Komplexchemie schwefelsubstituierter Alkine wurde besonders durch den Arbeitskreis Seidel vorangebracht. Berechnungen zeigten, dass das freie Acetylendithiol ($\text{H}_2\text{-acdt}$) $\text{HS-C}\equiv\text{C-SH}$ ebenfalls intrinsisch instabil ist, wobei das Dithiet als stabilstes Isomer identifiziert wurde.^[27] Unter Verwendung von Thiol-Schutzgruppen wie die $\text{TMS-C}_2\text{H}_4\text{-}$ bzw.

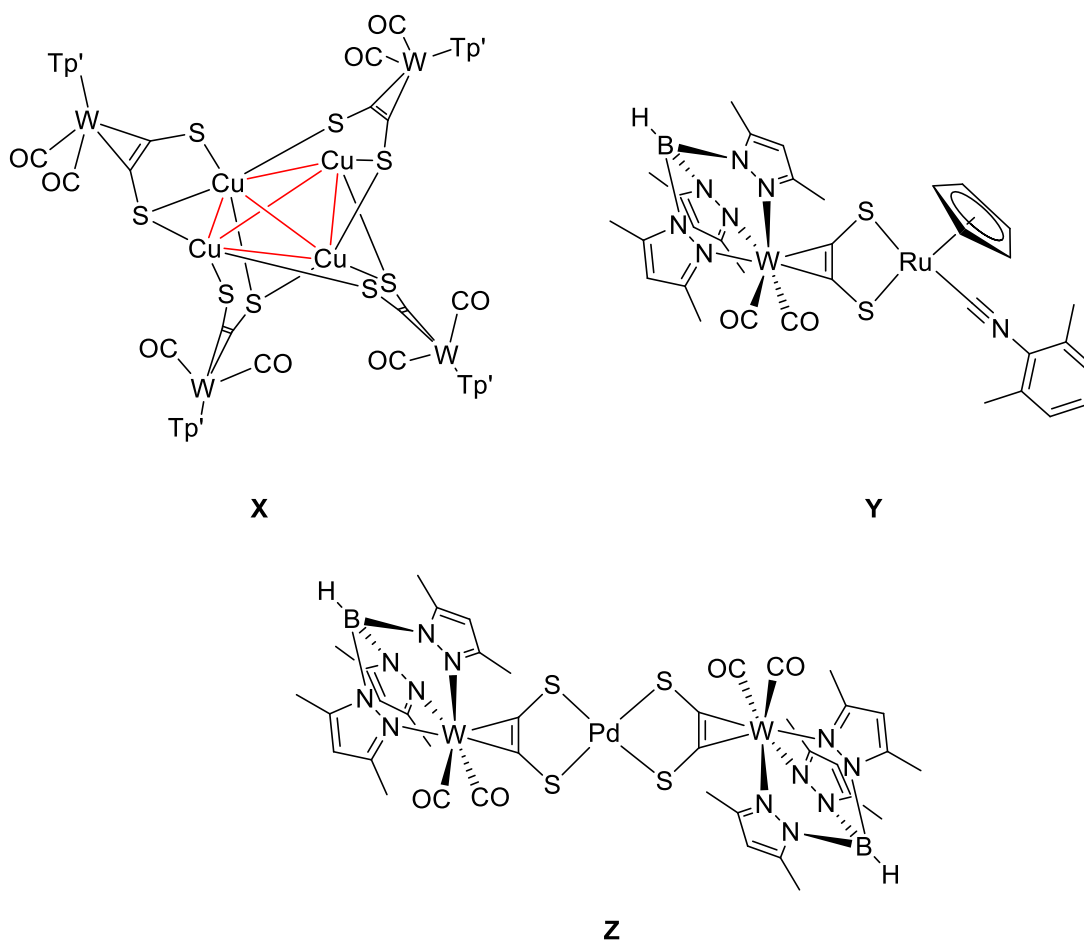
die Benzylgruppe konnten die korrespondierenden Bis(sulfanyl)acetylene synthetisiert werden.^[28] Nach der darauffolgenden Koordination der Alkine über die Dreifachbindung gelang in den erhaltenen Alkinkomplexen die sukzessive Entfernung der Schutzgruppen, womit ein Alkinkomplex des acdt^{2-} erstmals synthetisiert und strukturell charakterisiert wurden.^[29] In Schema 14 ist die Synthese des Molybdän-Komplexes **W** mit *side-on* koordiniertem acdt^{2-} gezeigt. In zwei Schritten wird die Benzyl-Schutzgruppe am Schwefel reduktiv entfernt woraus ein anionischer Komplex mit formal zwei terminalen Thiolat-Gruppen erhalten wird.



Schema 14: Schematische Darstellung der Synthese von acdt^{2-} nach Seidel.

Verbindungen des Typs **W** dienen als neuartige Metalla-Dithiolen Liganden zur Darstellung polynuklearer Komplexe. Als besonders vielseitig haben sich dabei die Metallkomplexe des Typs $[\text{L}^3\text{M}(\text{CO})(\text{L})]^n$ mit $\text{L}^3 = \text{Tp}^*, \text{Triphos}$, $\text{M} = \text{Co}, \text{Mo}, \text{W}$ und $\text{L} = \text{CO}, \text{CN}^t\text{Bu}, \text{CN}^-, \text{I}^-$ bewährt. In Schema 15 sind einige polynukleare Verbindungen auf Basis des acdt^{2-} gezeigt. Die Verbindung **X** ist ein Cluster des Typs $[\text{Cu}_4\{[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_2\text{-}\eta^2\text{-C,C'}\text{-(S)CC(S)}]^- \}_4]$ im Festkörper.^[29] Polynukleare Verbindungen mit Cu-S-Einheiten sind insbesondere wegen ihrer Bedeutsamkeit als Modellsustanzen für biologisch relevante Enzyme interessant. Eine weitere wichtige Verbindung stellt der heterobimetallische Komplex **Y** dar. Diese Verbindung lässt sich stöchiometrisch reversibel bei moderatem Potential oxidieren (-0.11 V).^[29] Da der zweikernige Komplex über IR-Sonden an beiden Metallzentren verfügt, konnte erstmals das Ausmaß der elektronischen Kooperativität der verknüpften Metallzentren über IR- und EPR Spektroskopie abgeschätzt werden. Verbindungen des Typs L_2M , **Z**, mit $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ sind durch die Analogie zu den klassischen Bis(dithiolen)-Komplexen der Gruppe 10 interessant. Die Metallzentren werden quadratisch planar über die S-Donoratome des Liganden **L** ($\text{L} = [\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_2\text{-}\eta^2\text{-C,C'}\text{-(S)(S)}]^-$) koordiniert.^[29,30]

Einleitung



Schema 15: Schematische Darstellung der polynuklearen Komplexe **X**, **Y** und **Z** mit acdt^{2-} als Brückenliganden.

Zusammenfassend ergeben sich drei wesentliche Probleme bei der Darstellung polynuklearer Komplexe mit α -donorsubstituierten Alkinen:

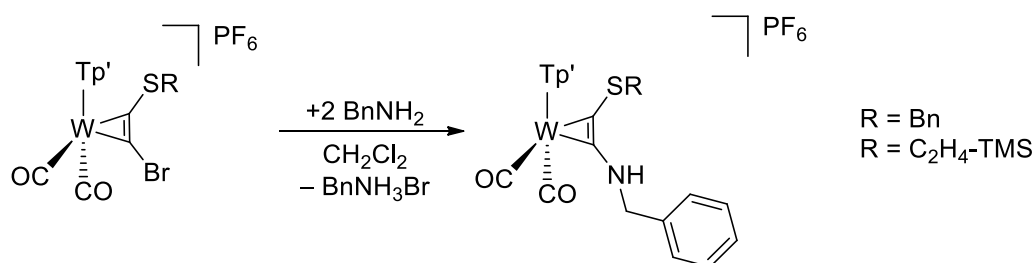
- (a) Die mangelnde intrinsische Stabilität von neutralen Alkinen mit XH-aciden und damit potentiell anionischen Donorzentren erfordert den Aufbau der Liganden im Komplex.
- (b) Eine vorrangige *end-on* Koordination des Donors muss im ersten Koordinatonschritt vermieden werden.
- (c) Die Bindungsspaltung der Alkin-CC-Bindung im Komplex muss unterbunden werden.

1.2 Zielsetzung und eigene Vorarbeiten

Ziel dieser Arbeit war es, basierend auf den Ergebnissen mit dem Liganden acdt²⁻ das Konzept der α -donorsubstituierten Alkine als Funktions- und Brückenliganden auf Donoren der zweiten Periode zu erweitern. Die generelle Aufgabenstellung umfasst die folgenden Teile:

- (I) Entwicklung von Präparationsmethoden zur Einführung von Stickstoff-, Sauerstoff- und Phosphanyl-Donoren in Alkinkomplexe.
- (II) Untersuchung der Reaktivität derartiger Alkinkomplexe insbesondere im Hinblick auf redoxchemische Eigenschaften bzw. Spaltung in koordinierte Isocyanide.
- (III) Darstellung und Charakterisierung mehrkerniger Komplexe auf dieser Basis, Untersuchungen zu deren Reaktivität und intermetallische Kooperativität.

Um die Donoren in α -Position zu erhalten, wurde in vorhergehenden Untersuchungen ein Konzept erarbeitet, bei dem die Donoren über eine nukleophile Substitution direkt am Komplex eingeführt werden. Die Synthese und Koordination von Dibromoacetylen, welche von Dehnicke an einem W^{VI}-Metallzentrum bereits beschrieben wurde, wurde auf Grund der Tendenz des C₂Br₂ sich explosionsartig zu zersetzen vorerst nicht in Erwägung gezogen.^[31] Deshalb wurden zwei verschiedene α -Brom-substituierte Alkine mit bereits bestehender Sulfanylsubstitution in α -Position des Alkins synthetisiert und erfolgreich am [Tp'W(CO)₂]-Komplexbaustein koordiniert. Auch die anschließende nukleophile Substitution der Bromo-Substituenten mit Benzylamin erwies sich als erfolgreich. Der Vorteil des [Tp'W(CO)₂]-Komplexbausteins liegt in der Verwendung zweier π -Akzeptorliganden, wodurch die Deprotonierung der sekundären Aminfunktion höchstwahrscheinlich nicht zur Öffnung des Alkins zu einem Isocyanid führt (siehe Kapitel 1.1.1). Gleichzeitig wird aber die Nukleophilie des Stickstoffsubstituenten erhöht und ihm dadurch eine noch höhere Donorfähigkeit zur Koordination weiterer Metallzentren verliehen.



Schema 16: Nukleophile Substitution von Bromo(sulfanyl)alkinkomplexen mit Aminen.

Darüber hinaus besitzt die Amidogruppe im Vergleich zur Thiolato Gruppe niedriger liegende Orbitalenergien und daraus resultierend einen geringeren Kovalenzcharakter in der Bindung

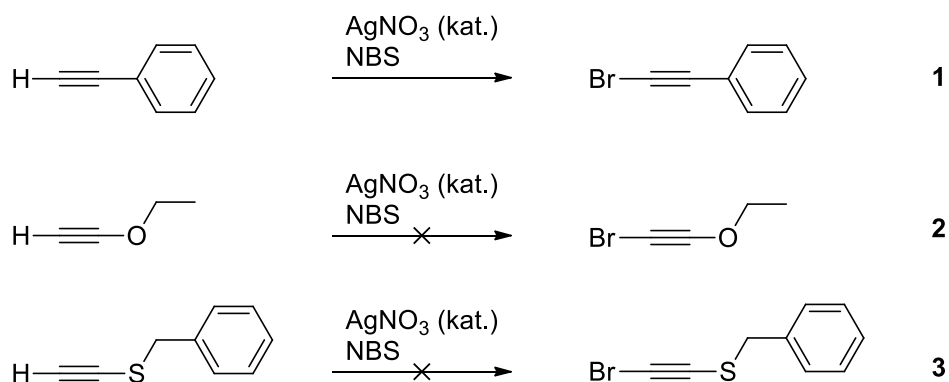
Einleitung

zwischen Amidogruppe und Metall. Wie in Kapitel 1.1.3 beschrieben, ist die Kooperativität der Metallzentren über den acdt^{2-} -Brückenliganden auf Grund des hohen Kovalenzcharakters stark, sodass eine Delokalisierung der Spindichte über die gesamte Metall-Brückenligand-Metall-Einheit der gefundenen polynuklearen Komplexe nach einer Ein-Elektronen-Oxidation auftritt.^[29] In dieser Arbeit soll ebenfalls die Frage geklärt werden, ob eine Variation der Donoren von Schwefel zu Stickstoff eine Lokalisation der Spindichte in verwandten polynuklearen Komplexen hervorruft.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1 Synthese Bromosubstituierter Alkine

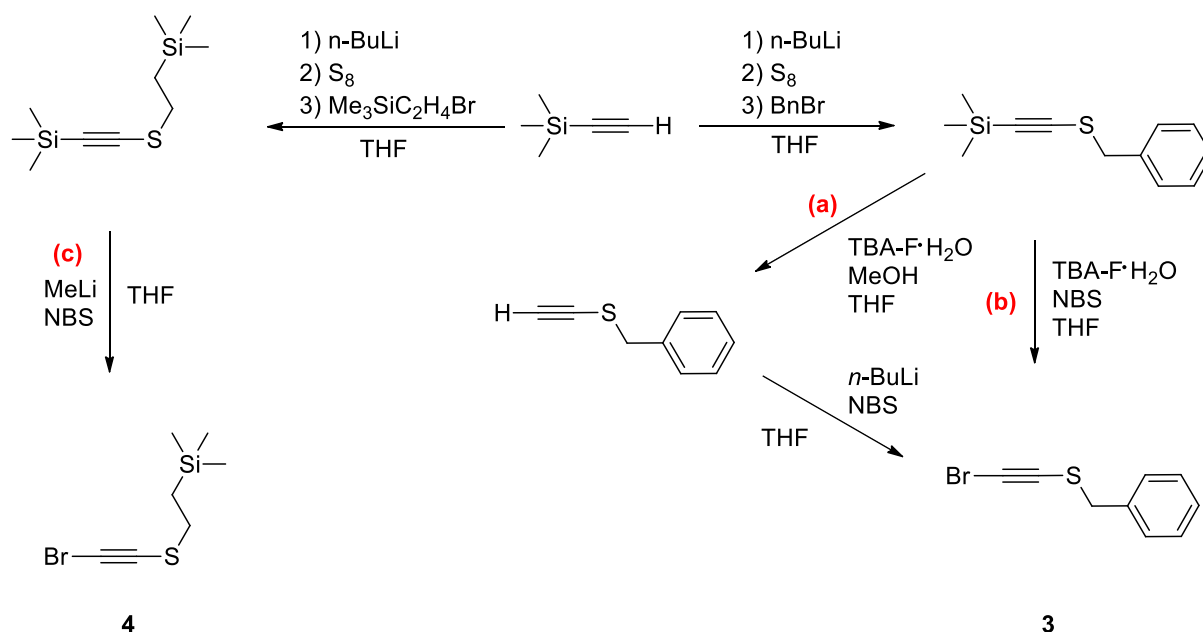
Für die unter der Zielsetzung erläuterte Syntheseroute sollten bromosubstituierte Alkine dargestellt werden. *Filippou* nutzte *side-on* koordiniertes Bromoethinylbenzen **1** an einem W^{IV} -Komplexbaustein für eine nukleophile Substitution mit *t*-BuNH₂. Das Alkin wird aus Ethinylbenzen mit einer katalytischen Menge Ag^+ und *N*-Bromsuccinimid (NBS) nach Schema 17 hergestellt.^[32] Versuche sowohl Ethoxyethin als auch Benzylethinylsulfan auf diese Weise umzusetzen scheiterten jedoch.



Schema 17: Synthese der bromosubstituierten Alkine **1** bis **3** mit Ag^+ (Kat.) und *N*-Bromsuccinimid.

Eine naheliegende Lösung schien daher die Deprotonierung der Edukte von **2** und **3** mit *n*-BuLi und anschließende Bromierung mit NBS zu sein (Schema 18). Verbindung **2** konnte über diesen Syntheseweg dargestellt werden. Dazu wurde Ethinylethylether in THF bei $-78^\circ C$ mit *n*-BuLi umgesetzt. Um eine Polymerisation des Alkins zu vermeiden, erfolgten sowohl die Zugabe von *N*-Bromsuccinimid als auch die Aufarbeitung bei $-40^\circ C$. Nach Aufarbeitung mittels Extraktion in *n*-Pentan wurde das Produkt als gelbes Öl erhalten. Eine Umsetzung des Benzyl(ethinyl)sulfans^[28,33] mit *n*-BuLi und NBS nach Syntheseroute (a) führte zur gewünschten Zielverbindung **3**, aber unter Bildung eines unbekannten Nebenproduktes, welches sowohl die Aufreinigung erschwerte, als auch die Ausbeute der Reaktion limitierte. Es wurde daher eine alternative Syntheseroute nach Syntheseweg (b) entwickelt (Schema 18). Die Abspaltung der TMS Schutzgruppe erfolgt in diesem Fall über TBAF·H₂O welches, neben der Vermeidung von Nebenreaktionen, die nicht notwendige Isolierung des Zwischenprodukts als Vorteil mit sich bringt. Durch anschließende Umsetzung mit NBS konnte Verbindung **3** in moderaten Ausbeuten erhalten werden. Die Abspaltung der TMS Schutzgruppe mittels MeLi·LiBr ist nicht möglich. Die Bildung des Nebenproduktes wie bei Syntheseroute (a) findet hier ebenfalls statt. Verglichen mit der Syntheseroute (c) in der eine

TMS-C₂H₄ Schutzgruppe an der Schwefelfunktion verwendet wird, kann hier eine Abspaltung nur mit MeLi·LiBr erreicht werden. Eine Verwendung von TBAF·H₂O ist nicht möglich auf Grund der geringeren Selektivität gegenüber der TMS-Gruppe der Schutzgruppe. Das Produkt wird ebenfalls als orangenes Öl erhalten.



Schema 18: Schematische Darstellung der Bromoethynylsulfane mit verschiedenen Thiolschutzgruppen.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **3** (Abbildung 3) zeigt eine für die CH_2 -Gruppe typische chemische Verschiebung von 39.6 ppm. Die Phenyl-Kohlenstoffatome treten zwischen 128.9 ppm und 127.9 ppm bzw. 136.2 ppm für das C_{ispo} Kohlenstoffatom des Benzylrings in Resonanz. Die Signale der quartären Kohlenstoffatome der Alkineinheit werden im typischen Bereich bei 68.9 ppm ($\text{C}\equiv\text{CS}$) und 51.8 ppm ($\text{C}\equiv\text{CBr}$) gefunden.^[28,34]

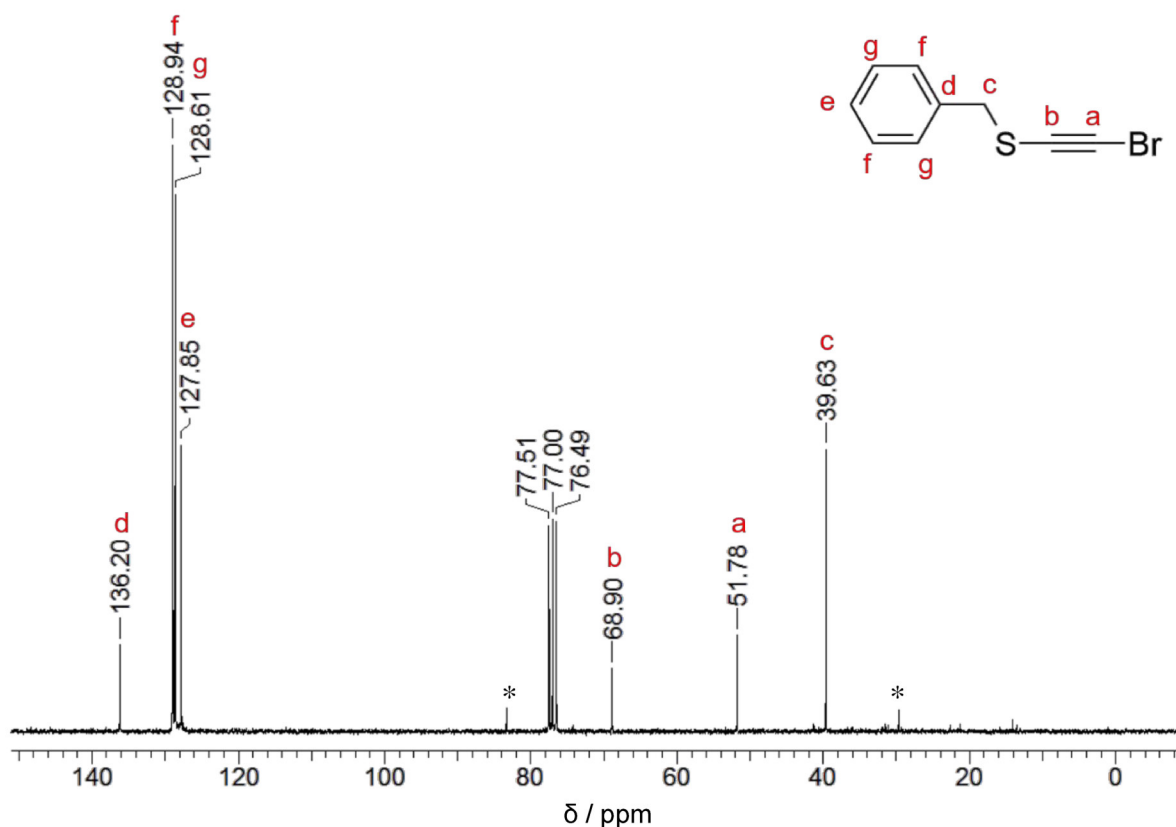
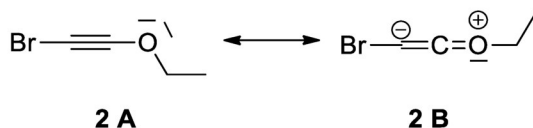


Abbildung 3: ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **3** in C_6D_6 (* = nicht zu identifizierende Verunreinigungen).

In Tabelle 1 sind die ^{13}C -NMR chemischen Verschiebungen der quartären Alkinkohlenstoffatome der Verbindungen **1** bis **4** mit zugehörigem Lösungsmittel aufgelistet. Die chemischen Verschiebungen der quartären Kohlenstoffatome des Alkins des Bromoethinylether weichen stark von den gefundenen Werten für die Bromosulfanylacetylene ab. Das Signal des $\text{C}\equiv\text{CBr}$ wird bei einer chemischen Verschiebung von 1.8 ppm und $\text{C}\equiv\text{CO}$ bei 86.5 ppm gefunden, was auf den Einfluss der Resonanzstruktur **B** (Schema 19) zurückzuführen ist. Verbindung **2** neigt infolgedessen zur Polymerisation und ist nur bis Temperaturen von -40°C über einen kurzen Zeitraum stabil.^[20]



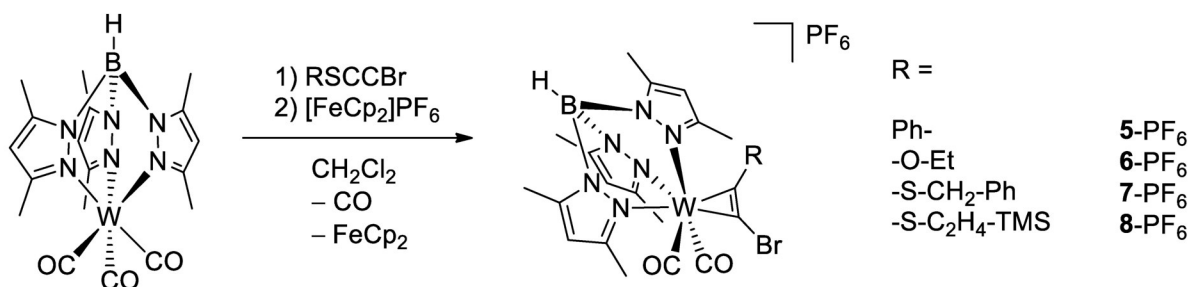
Schema 19: Mesomere Grenzstrukturen eines O-substituierten Alkins.

Tabelle 1: ^{13}C -NMR chemische Verschiebung δ in ppm der C_{sp} Signale von **1** bis **4** (Lösungsmittel).

	1 (CDCl_3)	2 (d_8 -THF)	3 (CDCl_3)	4 (CDCl_3)
$\delta \text{C}_{\text{spS}} / \delta \text{C}_{\text{spO}}$	68.9	86.5	81.1	70.9
$\delta \text{C}_{\text{spBr}}$	51.8	1.8	50.8	51.3

2.2 Darstellung und Eigenschaften der Bromoalkinkomplexe

Die Koordination der zuvor diskutierten Alkine erfolgte an dem bereits etablierten $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2]$ -Komplexbaustein, welcher sich in bisher bekannten Reaktionen durch eine hohe Stabilität gegenüber Folgereaktionen auszeichnete. Dabei wurde die von *Trofimenko* und *Templeton* bereits publizierte Syntheseroute leicht abgewandelt.^[35]



Schema 20: Schematische Darstellung der Reaktion von $\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_3$ in CH_2Cl_2 mit verschiedenen Brom-substituierten Alkinen und anschließender Oxidation mit $[\text{FeCp}_2]\text{PF}_6$.

In vorhergehenden Untersuchungen zeigte sich, dass die Zugabesequenz der Reagenzien von entscheidender Bedeutung ist. So führt die vorhergehende Oxidation des Precursors und anschließende Zugabe des Alkins vermehrt zum kationischen Tetracarbonyl-Komplex, der als Nebenprodukt kristallografisch nachgewiesen werden konnte (Abbildung 4).

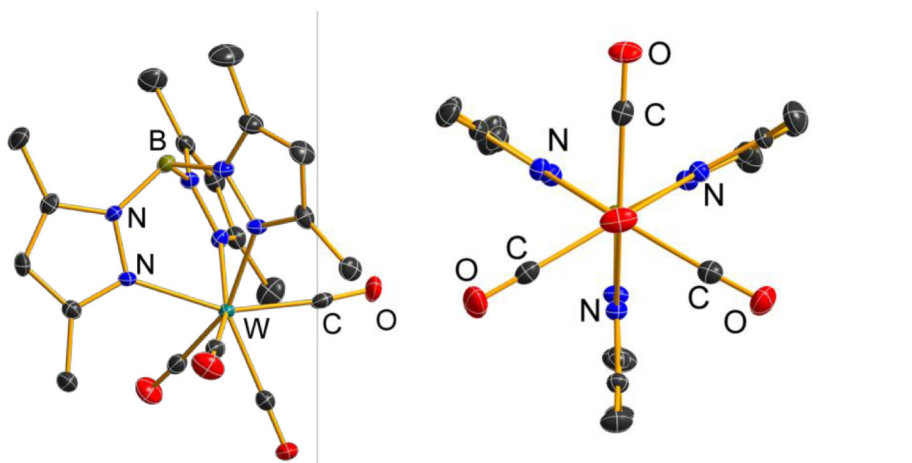


Abbildung 4: Molekülstrukturen des $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_4]^+$ -Kations im Kristall. Wasserstoffatome und Gegenion sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Eine vorherige Zugabe des Alkins und anschließende Oxidation durch $[\text{FeCp}_2]\text{PF}_6$ führt dagegen zu den gewünschten Produkten **5**- PF_6 bis **8**- PF_6 begleitet von einer Farbänderung von gelb zu grün. Durch Übersichten einer Dichlormethan-Lösung der Produkte mit Diethylether können alle Produkte in Form von grünen bzw. blauen Einkristallen (**6**- PF_6) erhalten werden. Das Ergebnis der Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **5**- PF_6 bis **8**- PF_6 ist in Abbildung 5 dargestellt. Die Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2 angegeben.

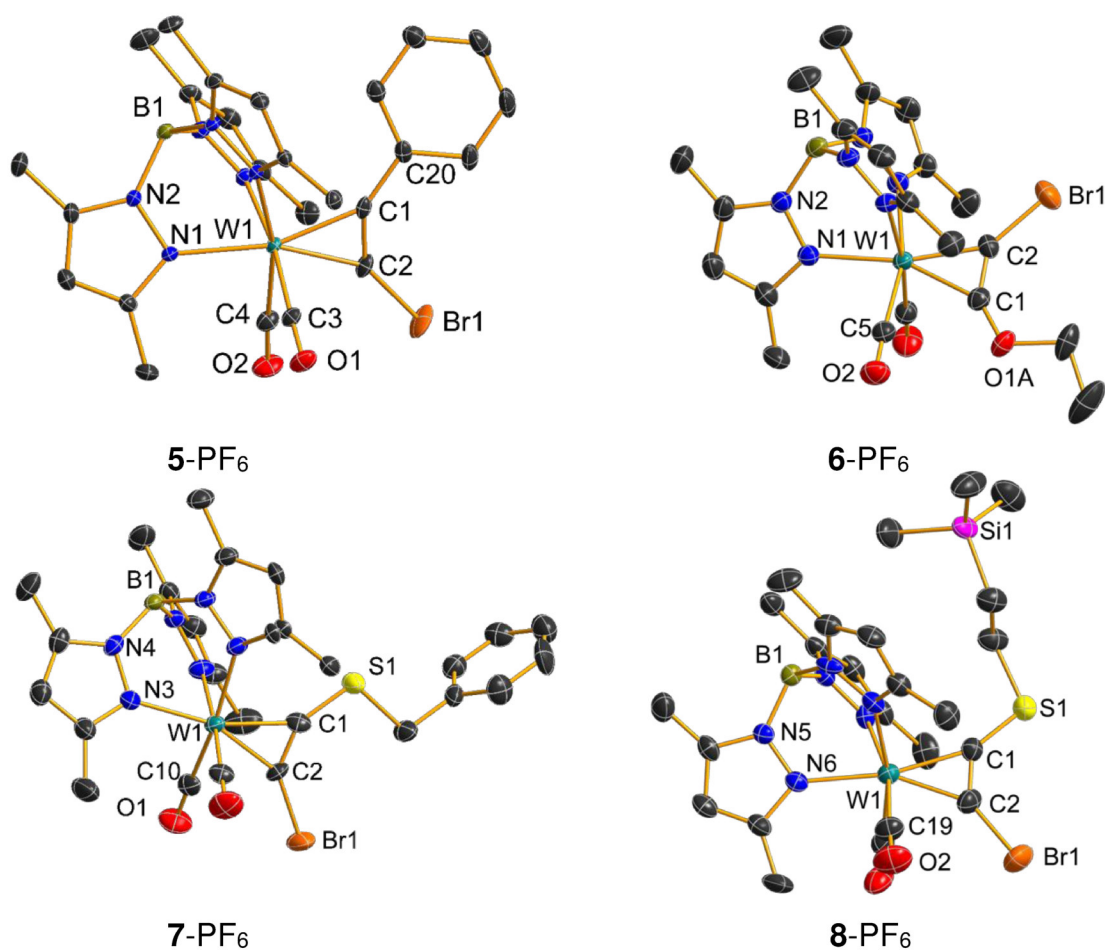


Abbildung 5: Molekülstruktur der Verbindungen **5**- PF_6 bis **8**- PF_6 . Wasserstoffatome und Gegenionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tabelle 2: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindungen **5**-PF₆, **6**-PF₆, **7**-PF₆ und **8**-PF₆.

	5 -PF ₆	6 -PF ₆	7 -PF ₆	8 -PF ₆
W1-C1	2.045(2)	2.035(3)	2.066(14)	2.088(6)
W1-C2	2.032(2)	1.998(3)	2.010(8)	2.022(6)
C1-C2	1.315(3)	1.333(4)	1.291(12)	1.327(9)
C1-S1/C20/O1A	1.443(3)	1.297(5)	1.650(12)	1.661(5)
C1-O1B		1.51(12)		
C2-Br1	1.833(2)	1.826(3)	1.863(8)	1.839(6)
N-W-CO	165.3(7)	164.31(11)	167.6(3)	166.4(2)
N-W-CO	172.7(7)	171.33(10)	175.4(4)	166.73(19)
C-C-S/Ph/O1A	141.0(2)	144.4(3)	144.0(10)	133.9(5)
C-C-O1B		132(9)		
C-C-Br	139.4(2)	138.90(21)	138.4(9)	137.9(5)

Die Verbindungen **5**-PF₆ und **7**-PF₆ kristallisieren im orthorhombischen Kristallsystem, **5**-PF₆ in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle und **7**-PF₆ in der Raumgruppe $P nma$ mit ebenfalls 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. **8**-PF₆ hingegen kristallisiert in der Raumgruppe $P-42_1c$ des tetragonalen Kristallsystems mit 8 Formeleinheiten in der Elementarzelle, wohingegen **6**-PF₆ im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P 2_1/n$ mit $Z=4$ kristallisiert. In allen vier Molekülstrukturen koordiniert das Alkin *side-on* über die quartären Kohlenstoffatome der Dreifachbindung. Betrachtet man das Alkin als monodentaten Liganden, so kann das Wolframzentrum als verzerrt oktaedrisch koordiniert beschrieben werden. In Folge der *side-on* Koordination kommt es zur Abwinkelung der Substituenten des Alkins in α -Stellung. Für **8**-PF₆ ist der W1-C1-S1 Winkel mit 133.9(5)° am kleinsten auf Grund des sterischen Anspruchs der C₂H₄-TMS Schutzgruppe. Darüber hinaus befindet sich der Bromosubstituent für **5**-, **7**- und **8**-PF₆ in *syn* Stellung zu den CO Liganden im Komplex, während der Bromosubstituent in Komplex **6**-PF₆ die *anti* Stellung einnimmt. Offensichtlich ist dies ein elektronischer Effekt, da die Elektronegativität in der Reihenfolge EN(O [3.50]) > EN(Br [2.74]) > EN(S [2.44]) abnimmt. Die C-C-Bindungslängen der koordinierten Alkine befinden sich zwischen 1.333(4) Å [**6**-PF₆] und 1.291(12) Å und liegen somit alle im Bereich eines 4 π -Elektronendonors.^[36] Dies steht im Einklang mit den gefundenen ¹³C-NMR Verschiebungen der C_{sp} Alkin, bzw. C_{sp}O Signale, die in Tabelle 3 dokumentiert sind.

Tabelle 3. ^{13}C -NMR Verschiebungen der Verbindungen **5**-PF₆, **6**-PF₆ (213 K), **7**-PF₆ und **8**-PF₆ (298 K) in CDCl₃.

δ / ppm	5 -PF ₆	6 -PF ₆	7 -PF ₆	8 -PF ₆
$\delta_{\text{C}}(\text{C}\equiv\text{C-S/Ph/O})$	223.6	212.4	219.8 219.9	221.8
$\delta_{\text{C}}(\text{C}\equiv\text{C-Br})$	180.9	154.9	177.6 179.9	179.2
$\delta_{\text{C}}(\text{C}\equiv\text{O})$	214.4	Nicht detektiert	213.2 212.0	212.4

2.3 Nukleophile Substitution mit verschiedenen Aminen

Die im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Alkinkomplexe **5**-PF₆ bis **8**-PF₆ mit Brom-Substitution in α -Position des *side-on* koordinierten Alkins sind geeignete Reagenzien, um nukleophile Substitutionsreaktionen direkt am Komplex zu untersuchen. Bei den Komplexen **5**-PF₆ bis **8**-PF₆ gibt es grundsätzlich drei verschiedene Angriffspunkte für Nukleophile (Abbildung 6):

- Da es sich bei den Edukten um kationische Komplexe handelt, kann das Nukleophil direkt am Metallzentrum angreifen unter Substitution eines Carbonylliganden und Ausbildung eines Neutralkomplexes.
- Die Umsetzung von Metallcarbonylen mit Alkaliamiden ist eine klassische Syntheseroute um Metallkomplexe mit Carbamoyl-Liganden herzustellen.^[37]
- Die Reaktion am α -Kohlenstoffatom des Alkins unter Erhalt der *side-on* Koordination.

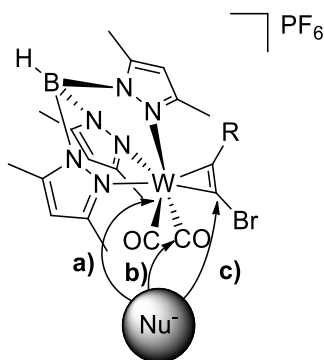
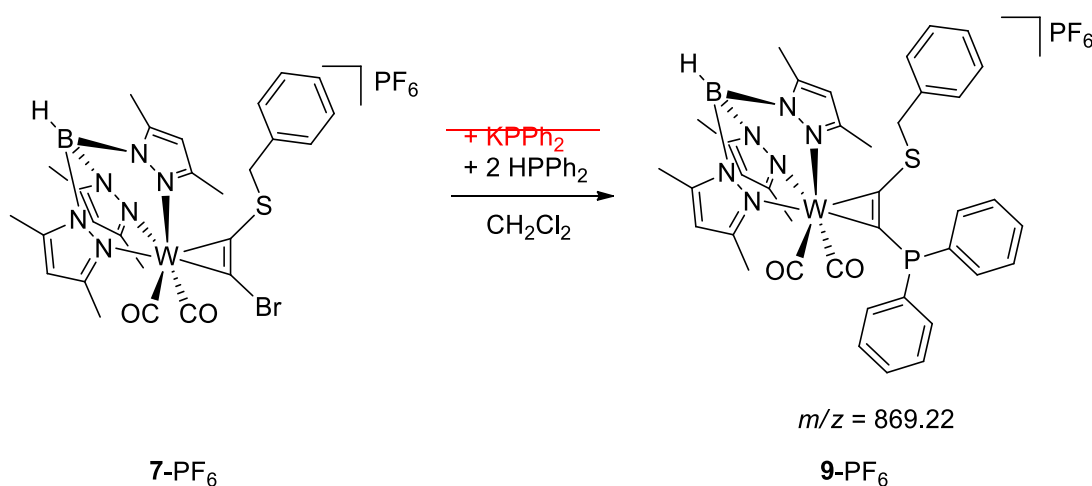


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Reaktionstrajektorien für Nukleophile an bromsubstituierten Alkinkomplexen.

2.3.1 Nukleophile Substitution mit Phosphor-Nukleophilen

Die nukleophile Substitution mit Kaliumdiphenylphosphid wurde bereits von Dachtler in seiner Dissertation untersucht. Sowohl die Umsetzung von $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2-\eta^2\text{-C,C}'\text{-(I)(SBn)}]\text{PF}_6$ mit KPPH_2 als auch die Bestrahlung des $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_3-\eta^1\text{-P-(BnSCCPH}_2)]\text{PF}_6$ lieferten

dasselbe Produkt, woraus auf den *side-on* koordinierten Komplex $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2-\eta^2\text{-C,C'-(PPh}_2\text{)(SBn)]PF}_6$ geschlossen wurde.^[38] In keinem der beiden Fälle konnten Einkristalle der Verbindungen erhalten werden, sodass eine strukturelle Charakterisierung, bzw. Bestätigung des gesuchten Bindungsmotivs nicht vorgenommen werden konnte. Ein Teil meiner Masterarbeit beschäftigte sich ebenfalls mit der Umsetzung von **7**-PF₆ mit KPhPh₂, in der kein definiertes Produkt isoliert werden konnte. Die Verschiebung der IR-Banden deutete jedoch auf den Angriff des PPh_2^- am Metallzentrum hin, weswegen auf das weniger starke Nukleophil HPhPh₂, bzw. BnPhPh₂ zurückgegriffen wurde. Die Reaktion der Umsetzung von **7**-PF₆ mit HPhPh₂ wurde IR spektroskopisch verfolgt.



Schema 21: Schematische Darstellung der Umsetzung von **7**-PF₆ mit a) KPhPh₂ und b) HPhPh₂.

Das zugehörige Spektrum ist in Abbildung 7 dargestellt. Die von *Dachtler* gefundenen IR-Banden bei 2052 cm^{-1} und 1983 cm^{-1} können für **9**-PF₆ bestätigt werden. Die Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen wird durch den Einfluss des elektronenreichen Phosphorsubstituenten und der daraus resultierenden höheren Elektronendichte im Metallzentrum verursacht. Die Tieffeldverschiebung des Signals des Phosphorsubstituenten zu 29.7 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum im Vergleich zum freien Phosphin (-39.7 ppm)^[39] weist auf eine Entschirmung des Phosphorkerns hin, was ein Resultat der Donierung von Elektronendichte in das Metallzentrum sein kann. Das Produkt konnte darüber hinaus massenspektrometrisch nachgewiesen werden, wobei im ESI Massenspektrum der Molekülpeak bei einem m/z Verhältnis von 869.22 als Signal mit der höchsten Intensität gefunden wird. Dennoch konnte die Verbindung bis heute nicht strukturell charakterisiert werden.

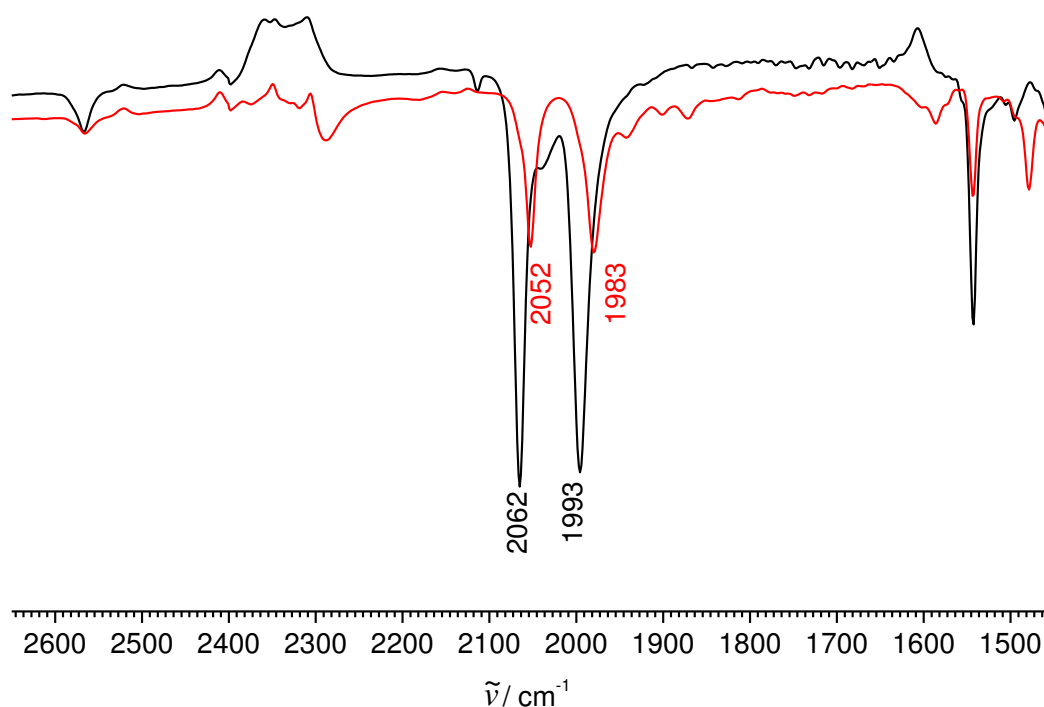


Abbildung 7: IR-Spektrum von [Tp'W(CO)₂-η²-C,C'-(PPh₂)(SBn)]PF₆ (rot) und 7-PF₆ (schwarz) in CH₂Cl₂.

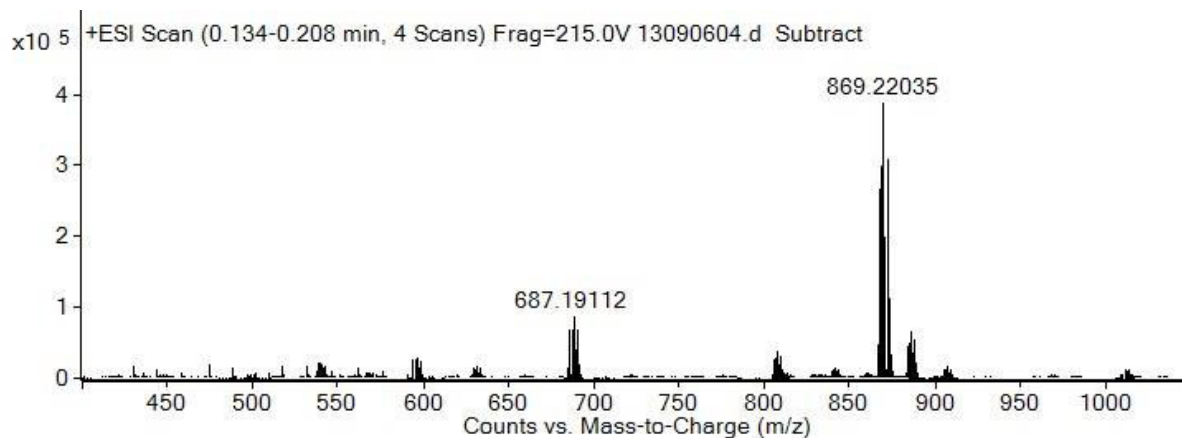
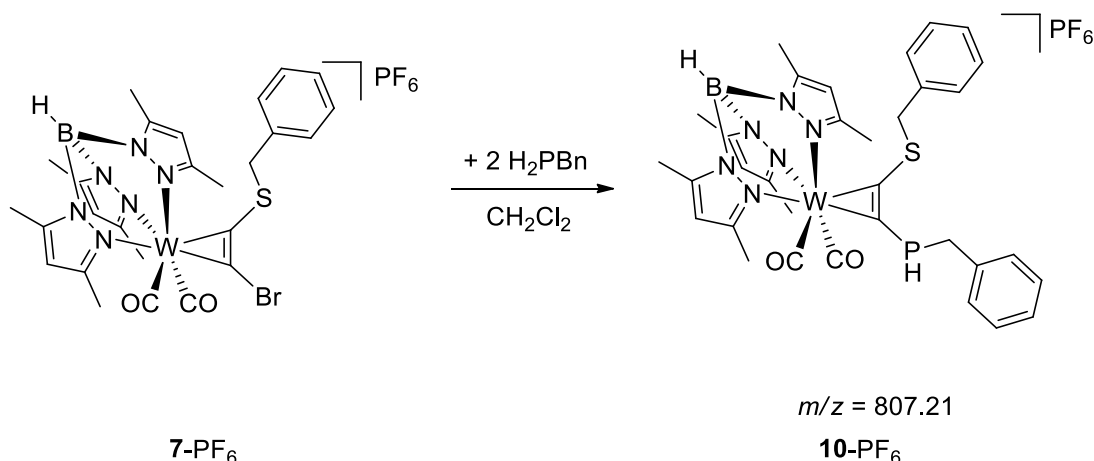


Abbildung 8: ESI-Massenspektrum der Verbindung [Tp'W(CO)₂-η²-C,C'-(PPh₂)(SBn)]PF₆.

Um die bereits bekannten „guten“ Kristallisationseigenschaften der Bisbenzylsysteme auszunutzen, wurde Verbindung 7-PF₆ auch mit Benzylphosphin in CH₂Cl₂ umgesetzt. Die Reaktion ist nach 24 Stunden laut IR Verfolgung beendet. Die CO-Resonanzen liegen mit 2052 cm^{-1} und 1981 cm^{-1} im selben Bereich wie die von 9-PF₆. Das m/z Verhältnis von 807.21 konnte im Massenspektrum (Abbildung 9) dem Molekülpeak zugeordnet werden. Auch diese Verbindung ließ sich weder analysenrein erhalten, noch strukturell charakterisieren.



Schema 22: Schematische Darstellung der Umsetzung von **7-PF₆** mit **BnPH₂**.

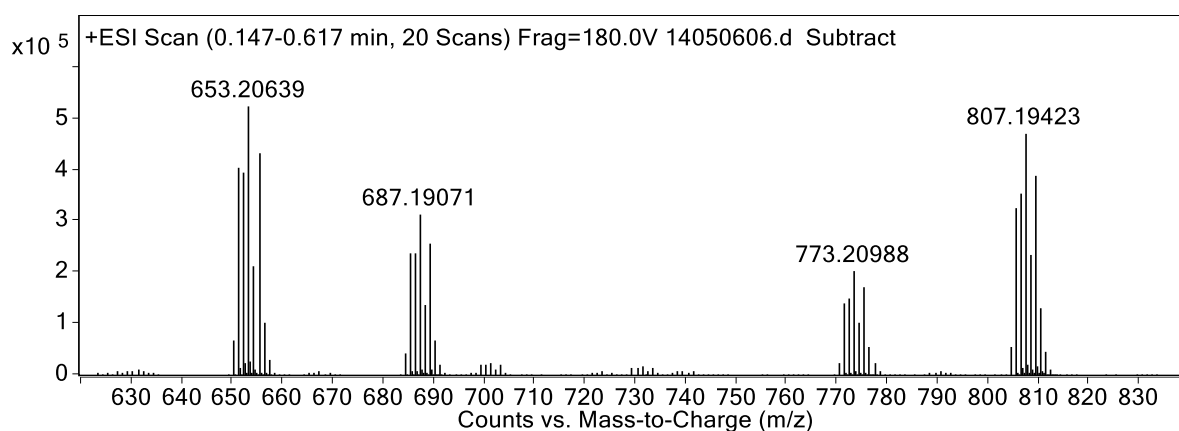


Abbildung 9: Massenspektrum der Reaktion von **7-PF₆** mit **PH₂Bn**.

2.3.2 Substitution mit Stickstoff-Nukleophilen

In ersten Versuchen wurde, wie schon bei den Phosphor-Nukleophilen, die nukleophile Substitution mit LiNHBn untersucht.^[40] Dazu wurde der Komplex **7-PF₆** mit einem Äquivalent des entsprechenden Salzes in THF umgesetzt, was einen Farbumschlag von grün zu schwarz zur Folge hatte. Das IR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte ein Hauptprodukt, wobei es sich vermutlich um den Angriff des Nukleophils am Metallzentrum selbst handelt. Darüber hinaus konnte jedoch noch eine Vielzahl weiterer Produkte gefunden werden. Eine säulenchromatografische Aufarbeitung endete mit der Zersetzung der Produkte. In Folge dessen wurden verschiedene sekundäre Amine R-NH₂ (R=Bn, Ph, Cy) als weniger starke Nukleophile eingesetzt. Dabei wurden die Precursoren **5-PF₆** bis **8-PF₆** mit dem entsprechenden Amin als Nukleophil in CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur umgesetzt. Die Reaktionszeiten variierten von vier Stunden für Benzylamin bis zu drei Tagen für Anilin. Bei der IR-Verfolgung des Reaktionsfortschrittes konnte die Bildung eines Nebenproduktes beobachtet werden, welches indikative Banden bei 1781 cm⁻¹ für eine Amidschwingung und

bei 1952 cm^{-1} für einen verbleibenden CO Liganden liefert (Abbildung 10).^[41] Dabei handelt es sich vermutlich um die in Abbildung 10 gezeigte Verbindung mit einem verbleibendem CO und einem neuen Carbamoyl-Liganden. Die Isolierung der Verbindung steht jedoch noch aus.

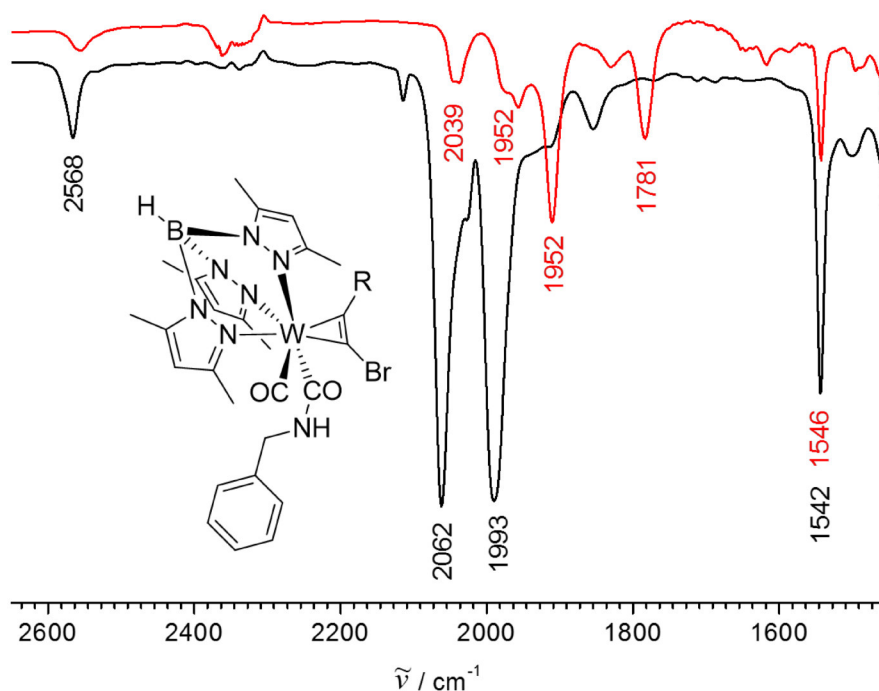
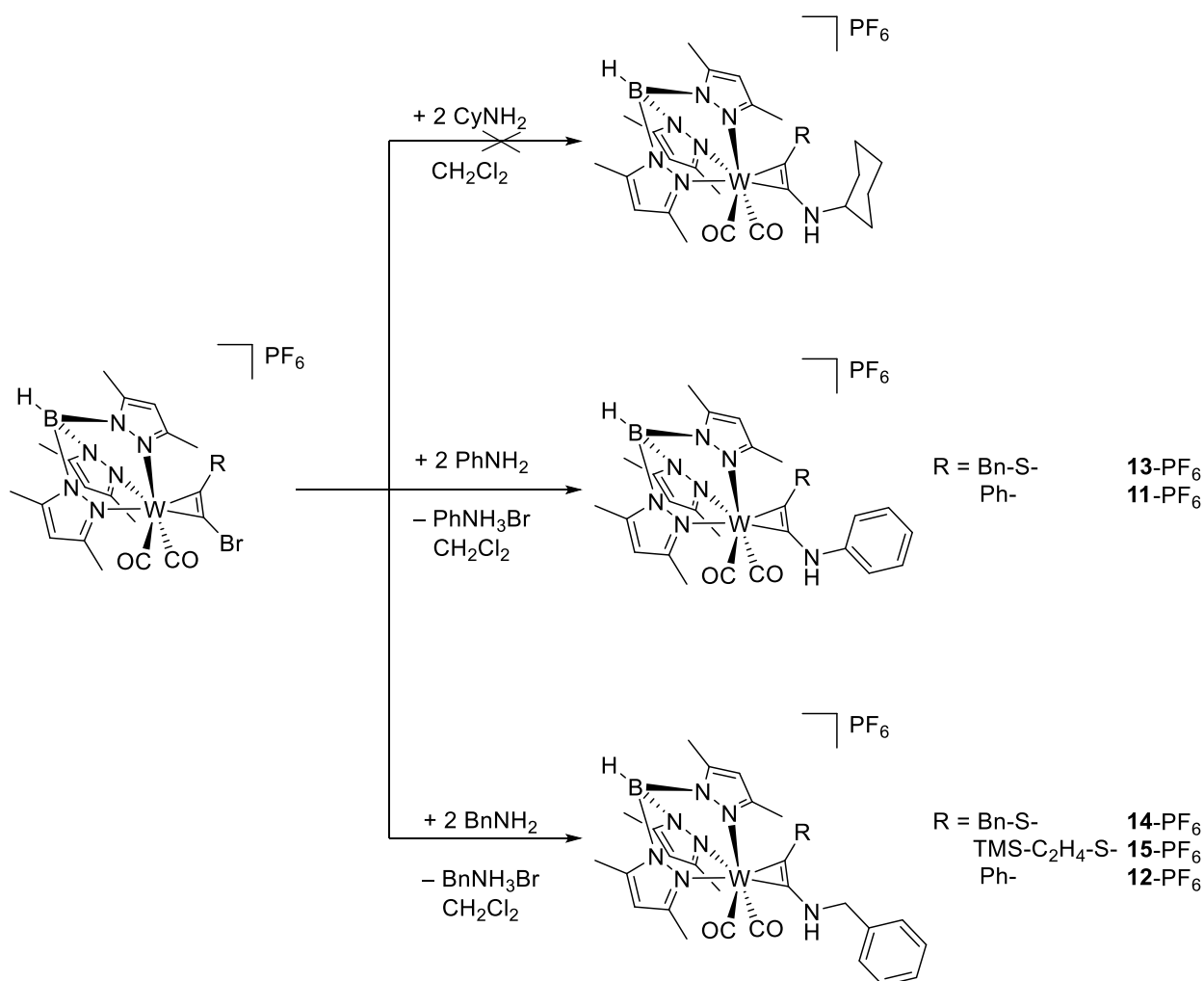


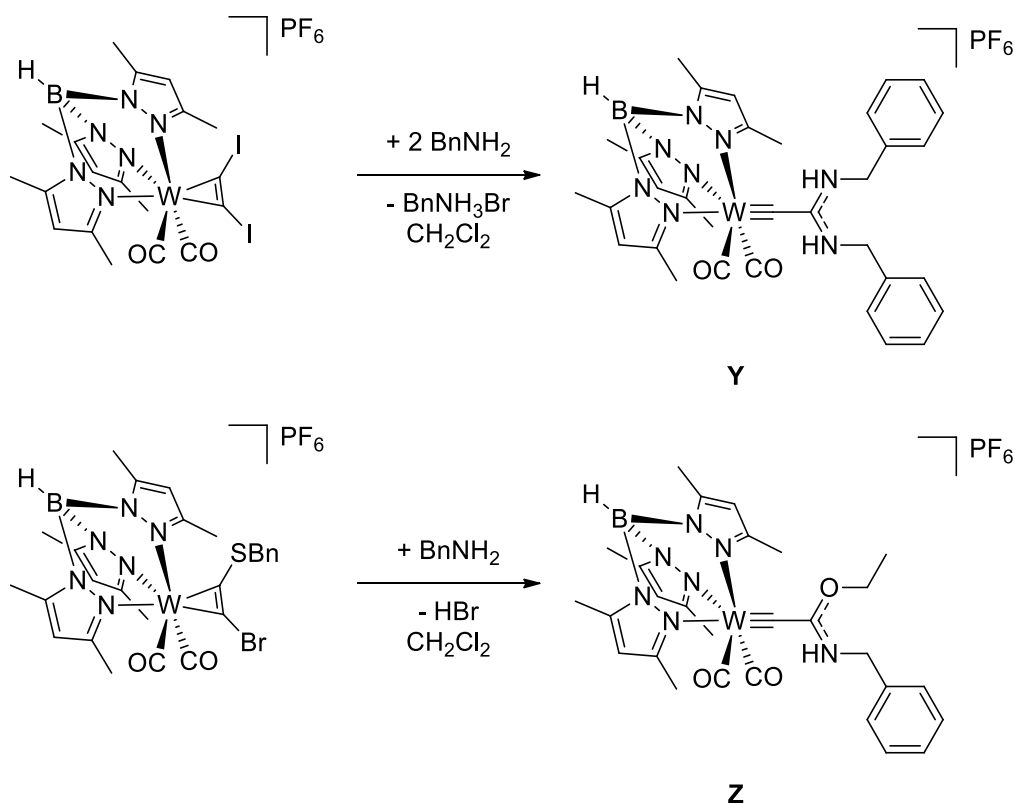
Abbildung 10: IR-Reaktionsspektrum der Umsetzung von **7**-PF₆ mit BnNH₂ in CH₂Cl₂ und schematische Darstellung des möglichen Nebenproduktes.

Nach mehreren Optimierungszyklen der Reaktion konnte jedoch das nukleophile Substitutionsprodukt als Hauptprodukt isoliert werden. Es zeigte sich, dass Benzylamin und Anilin geeignete Derivate sind, während Cyclohexylamin zu keiner Reaktion führte. Die pK_B -Werte der verwendeten Amine steigt in der Reihe Cy-NH₂ (3.36) > Benzylamin (4.65) > Anilin (9.37), sodass ein Zusammenhang mit der unzureichenden Basizität des Cyclohexylamins nicht hergestellt werden kann. Mit hoher Wahrscheinlichkeit handelt es sich um einen sterischen Effekt.



Schema 23: Schematische Darstellung der nukleophilen Substitution von **5-PF₆**, **7-PF₆** und **8-PF₆** mit den Aminen BnNH_2 , CycNH_2 und PhNH_2 .

Von allen Verbindungen konnten nach Überschichten einer Dichlormethan-Lösung der Produkte mit Diethylether Einkristalle gezüchtet werden. Die Molekülstrukturen der Verbindungen **11-PF₆** bis **15-PF₆** sind in Abbildung 11 dargestellt. Die zugehörigen Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 4. Alle Strukturen weisen nach der nukleophilen Substitution noch immer die *side-on* Koordination des Alkins auf. Dass diese Beobachtung nicht selbstverständlich ist, zeigen die Ergebnisse aus zwei betreuten Masterarbeiten. Die Umsetzung von $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2-\eta^2\text{-C,C}'\text{-C}_2\text{I}_2]\text{PF}_6$ mit einem Überschuss Benzylamin führte hier zur Umlagerung des Alkins zu einem Amidiniumcarbin-Liganden **Y** (Schema 24).^[42] Dieselbe Umlagerung zu einem Ethoxycarbeniumcarbin-Liganden **Z** wird bei der Umsetzung von **6-PF₆** mit einem Äquivalent Benzylamin beobachtet, was ebenfalls im Rahmen einer betreuten Masterarbeit untersucht worden ist.^[43]



Schema 24: Schematische Darstellung der Umsetzung von $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{CO})_2\text{-}\eta^2\text{-C,C'-C}_2\text{I}_2]\text{PF}_6$ mit zwei Äquivalenten Benzylamin und **6**- PF_6 mit einem Äquivalent Benzylamin.

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4 aufgelistet. In den Strukturen **13**-, **14**- und **15**- PF_6 , die neben der Aminsubstitution eine Sulfanylsubstitution in α -Stellung des koordinierten Alkins besitzen, nimmt erneut der elektroneivere Substituent, in diesem Fall Stickstoff $\{\text{EN}(\text{N} [3.07] > \text{EN}(\text{S} [2.44])\}$, die *syn*-Position bezüglich der CO-Liganden ein. Erstaunlicherweise trifft das nicht auf die Komplexe **11**- und **12**- PF_6 zu, in denen der Phenylsubstituent die *syn*-Stellung einnimmt. Offensichtlich übt der Phenylring auf Grund seines ungesättigten Charakters einen starken elektronenziehenden Effekt aus. Die C-N Bindungslängen im Alkinliganden liegen zwischen $1.306(3) \text{ \AA}$ (**14**- PF_6) und $1.327(6) \text{ \AA}$ (**11**- PF_6) und liegen somit alle im Bereich zwischen einer C-N Einfachbindung (1.46 \AA) und einer C-N Doppelbindung (1.27 \AA).^[44] Tendenziell weisen jedoch alle Komplexe, die eine Phenylsubstitution am Stickstoff oder am Alkin besitzen die größeren C-N-Bindungslängen im Alkin auf, was die These des hohen elektronenziehenden Effekts des Phenylrestes im Alkinliganden unterstützt. Dementsprechend sind die W1-C2 Bindungslängen in den Komplexen mit Phenylsubstitution marginal länger, um die Ladung zu kompensieren. Generell sind auf Grund der polarisierten C-N Bindungen die W1-C2 Bindungen länger als die W1-C1 Bindungen.

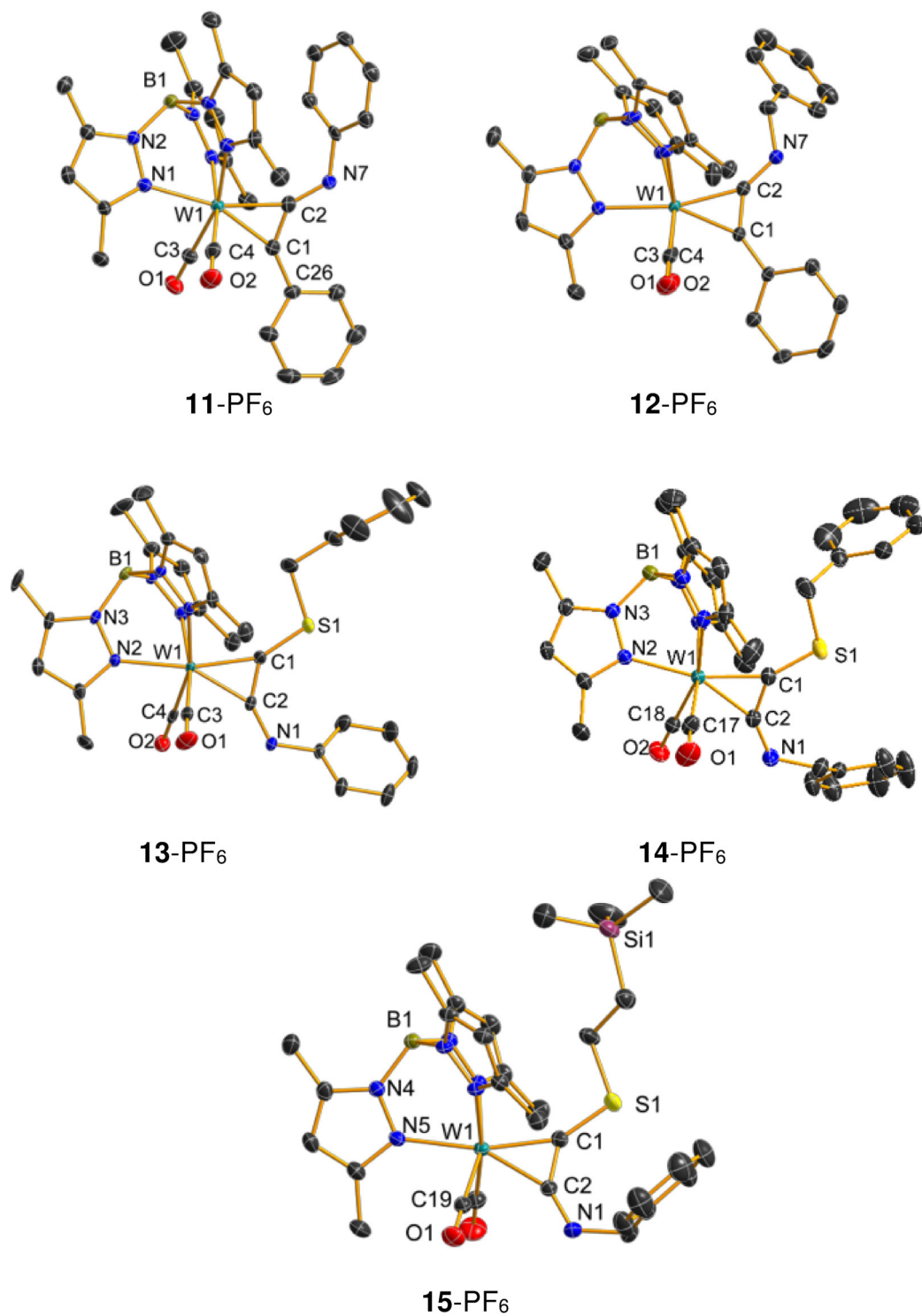


Abbildung 11: Molekülstrukturen der Verbindungen **11-PF₆** bis **15-PF₆** im Kristall. Die Wasserstoffatome und Gegenionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindungen **11**-PF₆ bis **15**-PF₆.

	11 -PF ₆	12 -PF ₆	13 -PF ₆	14 -PF ₆	15 -PF ₆
W1-C1	2.033(4)	2.035(2)	2.036(5)	2.017(2)	2.0267(16)
W1-C2	2.041(4)	2.049(2)	2.048(5)	2.056(2)	2.0582(15)
C1-C2	1.350(6)	1.349(3)	1.344(8)	1.355(3)	1.359(2)
C1-S1/C(Ph)	1.455(6)	1.450(3)	1.682(5)	1.686(2)	1.6743(16)
C2-N1	1.327(6)	1.317(3)	1.324(7)	1.306(3)	1.311(2)
W1-C1-S1/C(Ph)	151.4(3)	148.85(18)	153.9(4)	151.92(14)	152.20(11)
W1-C1-N1/N7	150.9(4)	151.15(19)	147.8(4)	151.32(19)	150.79(13)
C2-C1-S1/C(Ph)	137.7(4)	139.8(2)	134.8(4)	134.10(19)	134.68(13)
C1-C2-N1	138.6(4)	138.5(2)	141.6(5)	139.6(2)	139.90(16)

Tabelle 5: Wellenzahlen der CO und CN-Valenzschwingungen der Verbindungen **11**-PF₆ bis **15**-PF₆ in CH₂Cl₂.

$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	11 -PF ₆	12 -PF ₆	13 -PF ₆	14 -PF ₆	15 -PF ₆
$\tilde{\nu}_{\text{CN}}$	1620	1679	1649	1652	1649
$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$	1968	1965	1974	1952	1958
$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$	2044	2041	2050	2039	2037

Ein ähnliches Bild zeigt sich bei der Betrachtung der IR Verschiebungen der CO Resonanzen der Komplexe **11**-PF₆ bis **15**-PF₆, die in Tabelle 5 dokumentiert sind. Bei den Komplexen mit Phenylsubstitution treten die Carbonylliganden tendenziell bei höheren Wellenzahlen in Resonanz. Folglich ist das Wolfram-Metallzentrum in diesen Komplexen elektronenärmer. Der Doppelbindungscharakter der CN-Bindungen spiegelt sich ebenfalls in den CN-Valenzschwingungen wieder, die im Mittel bei einer Wellenzahlverschiebung von 1650 cm⁻¹ zu finden sind, was in etwa im Bereich der Schwingung einer C-N Doppelbindung liegt. Darüber hinaus weisen die Banden der CN-Resonanzen im Vergleich zu organischen Iminen^[41] eine höhere Intensität auf, die durch ein gekoppeltes C_{sp}=C_{sp}=N-Schwingungssystem hervorgerufen wird. Offensichtlich ist die Elektronendichte über die Metall-Alkin-Einheit delokalisiert. Die Spektren der Verbindungen **11**- und **12**-PF₆ zeigen darüber hinaus im CN-Bereich eine zusätzliche Schwingung. In Abbildung 12 sind daher exemplarisch das IR und Raman-Spektrum der Verbindung **11**-PF₆ gegenübergestellt. Auf Grund der geringeren Symmetrie der C-N Bindung erscheint die CN-Schwingung im Ramanspektrum mit geringerer Intensität, sodass die Bande bei 1620 cm⁻¹ zweifelsfrei der C_{sp}=C_{sp}=N-Schwingung der Aminylgruppe und dementsprechend die Schwingung bei 1602 cm⁻¹ der C=C-Schwingung des Phenylsubstituenten zugeordnet werden kann.

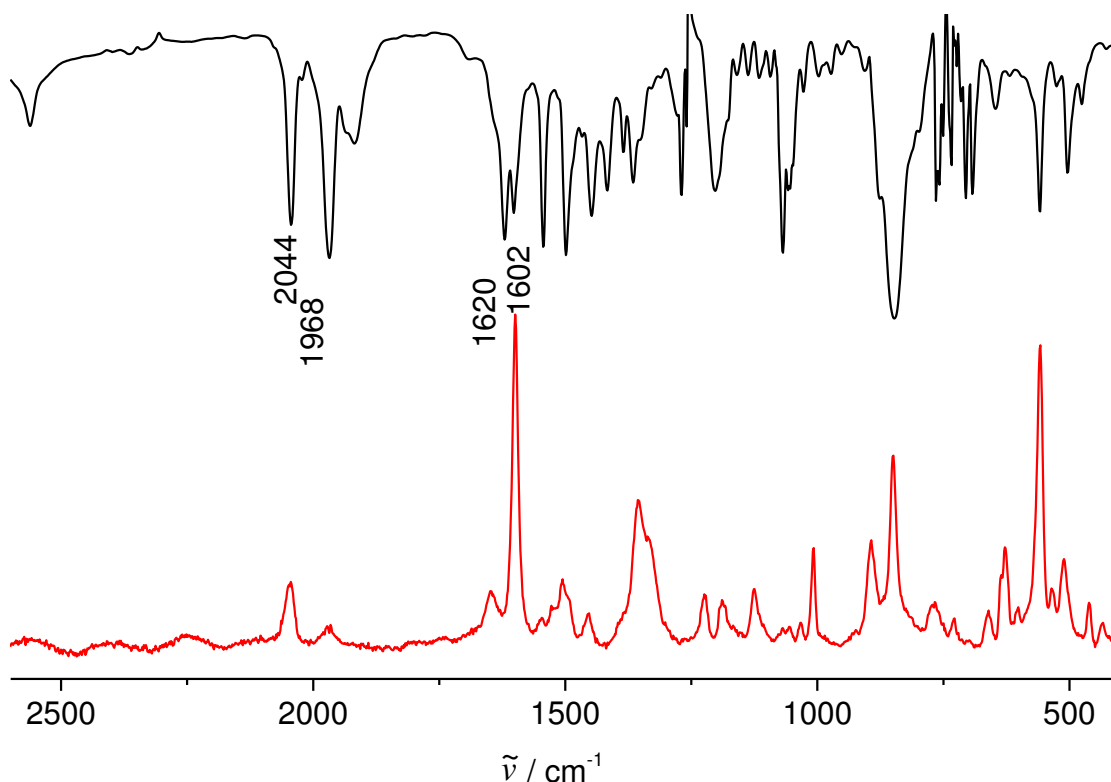
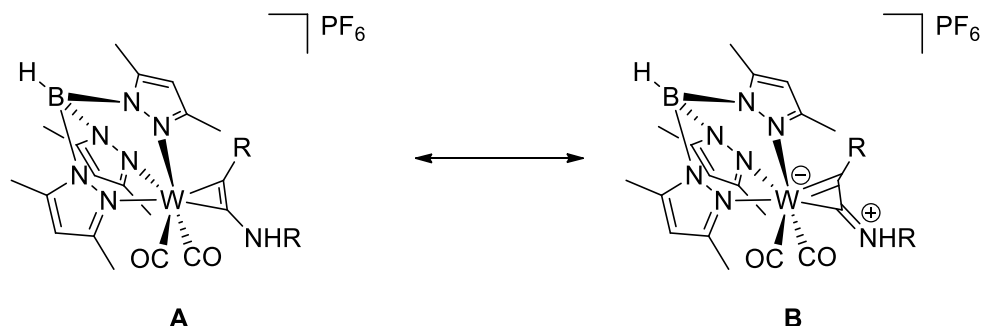


Abbildung 12: IR (schwarz) in CH₂Cl₂ und Ramanspektrum (rot) eines Kristalls der Verbindung **11**-PF₆.

Aus den Struktur- und Schwingungsdaten ergibt sich die in Schema 25 dargestellte mesomere Grenzformel **B**. Der Einfluss der kationischen Iminiumstruktur **B** ist umso stärker je weniger elektronenziehend die Reste an den Donorsubstituenten bzw. am Alkin sind.



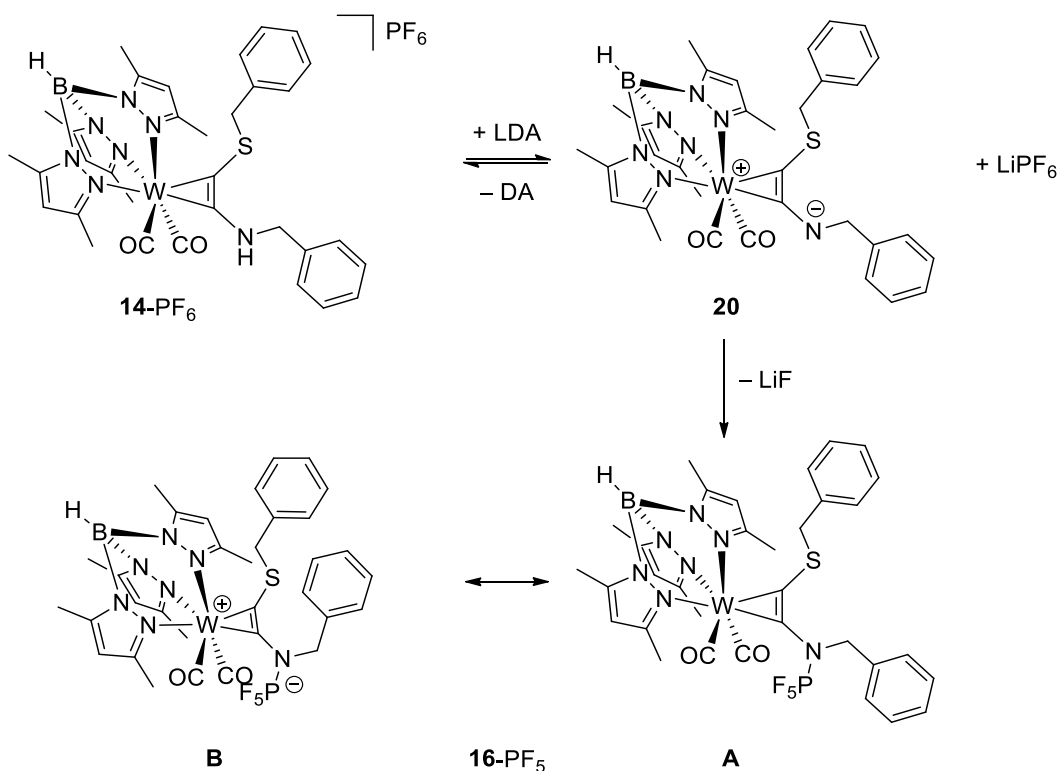
Schema 25: Mesomere Grenzformeln zwischen Aminoalkin- **A** und kationischem Iminiumkomplex **B**.

2.4 Reaktionen der α -S,N-Alkinkomplexe

Da die Verbindungen **11**-PF₆ bis **15**-PF₆ alle azide Aminprotonen aufweisen, sind Deprotonierungsversuche mit verschiedenen Basen unternommen worden. Erste Deprotonierungsversuche von **14**-PF₆ mit *n*-BuLi endeten in einem nicht identifizierbaren Reaktionsgemisch und letztendlich in der Zersetzung der entstandenen Verbindungen.

2.4.1 Deprotonierung mit Lithiumdiisopropylamid

Als zweites wurde die nicht koordinierende Base Lithiumdiisopropylamid in THF mit **14**-PF₆ umgesetzt und die Reaktion IR spektroskopisch verfolgt. Die CO-Valenzschwingungen treten in Folge der Deprotonierung bei kleineren Wellenzahlen und die C_{sp}=C_{sp}=N-Valenzschwingung des Alkinliganden bei höheren Wellenzahlen in Resonanz. Das entstandene LiPF₆ sollte durch den Wechsel des Lösungsmittels von THF zu Toluol mittels Filtration abgetrennt werden. In Folge dessen kam es jedoch zu einer Rückreaktion zu **14**-PF₆, was mit einem Farbumschlag von braun zu grün begleitet war, und zur Bildung eines neuen Produktes, welches in Schema 26 mit **16**-PF₅ gekennzeichnet ist. Vermutlich kam es zum einen zur Ausbildung eines Gleichgewichtes zwischen **14**-PF₆ und **20**, welches durch das immer noch vorliegende Diisopropylamin im Reaktionsgemisch stark auf die linke Seite verschoben wurde. Zum anderen ist das Zwischenprodukt **20** anscheinend so nukleophil, dass es in der Lage ist, das PF₆⁻ Anion anzugreifen, wobei vermutlich LiF eliminiert wurde. Aus Toluol konnten letztendlich nur die Produkte **14**-PF₆ und **16**-PF₅ in einem Verhältnis von 6:1 isoliert werden.



Schema 26: Reaktion von **14-PF₆** mit einem Äquivalent LDA.

Das ³¹P-NMR-Spektrum (Abbildung 13) zeigt in Ansätzen eine Quintettaufspaltung eines Dubletts für die PF₅-Gruppe, die durch die Kopplung mit den chemisch und magnetisch nicht äquivalenten ¹⁹F Kernen zu Stande kommt. Das Signal tritt im Vergleich zu PF₆⁻ (−146.0 ppm) nur minimal tieffeldverschoben in Resonanz, weshalb man für **16-PF₅** eine zwitterionische Struktur **B** mit einem kovalent gebundenen Aminopentafluorophosphat-Anion annehmen kann.

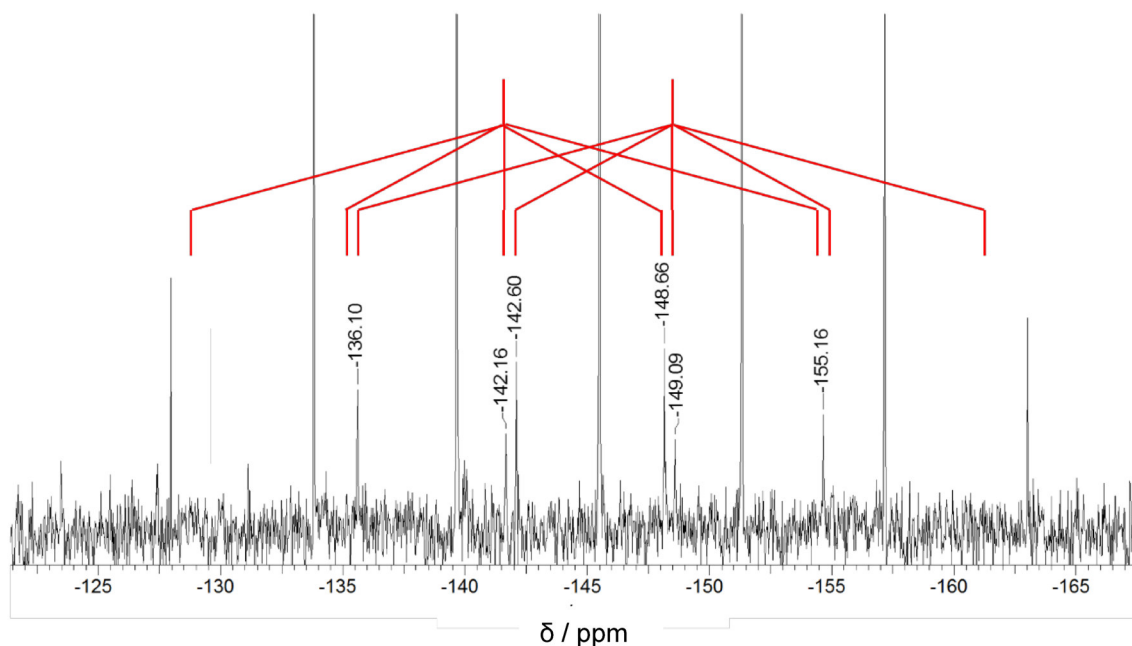


Abbildung 13: ^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl_3) der Verbindung **16**- PF_5 mit schematischem Kopplungsmuster einer Quintettaufspaltung eines Dubletts.

Die Kristallstruktur von Verbindung **16**- PF_5 ist in Abbildung 14 dargestellt. Der Kovalenzcharakter der P1-N1 Bindung spiegelt sich in der Bindungslänge von 1.820(2) Å, die somit im Bereich einer P-N-Einfachbindung ($\sum r_{\text{kov}} = 1.82 \text{ Å}$) liegt, wieder.^[45] Darüber hinaus nimmt der Stickstoffsubstituent statt einer trigonal pyramidalen eine trigonal planare Geometrie ein, was aus der Summe der Winkel um N1 von 359.99° abgeleitet werden kann. Somit liegt der Stickstoffsubstituent, was bei **14**- PF_6 auf Grund der nicht gefundenen Wasserstoffatome nur vermutet werden konnte, in einer Ebene mit der Alkineinheit, wodurch eine Delokalisierung von Elektronendichte über die $\text{C}_2\text{-S,N}$ -Einheit erhalten wird.

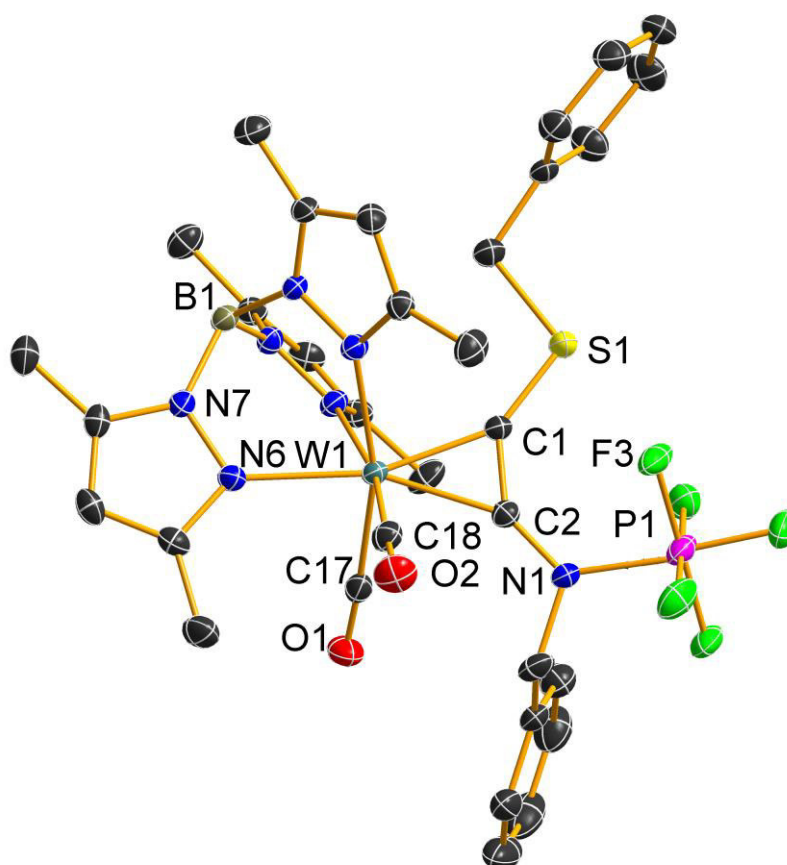
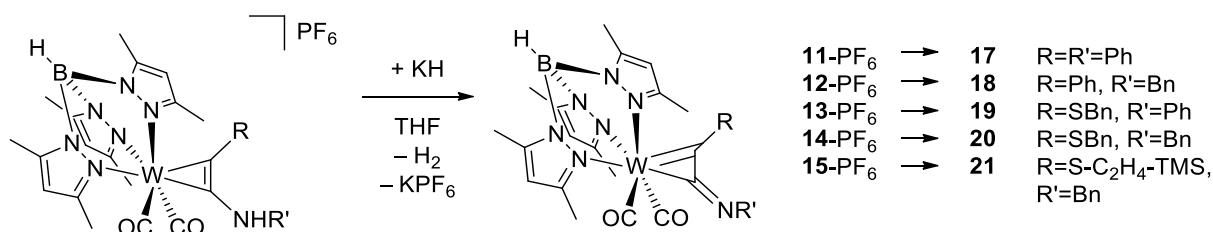


Abbildung 14: Molekülstruktur der Verbindung **16**-PF₅ im Kristall. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W1-C1 2.026(6), W1-C2 2.086(3), C1-C2 1.353(4), C1-S1 1.679(3), C2-N1 1.330(3), N1-P1 1.820(2), C1-C2-N1 141.7(3), C2-N1-C10 118.6(2), C2-N1-P1 122.40(19), C10-N1-P1 118.99(18).

2.4.2 Deprotonierung mit Kaliumhydrid

Die vollständige Deprotonierung der Aminfunktion wurde mit Kaliumhydrid als Base unter Eliminierung von Wasserstoff erreicht (Schema 27). Dabei wurden die entsprechenden kationischen Komplexe **11**-PF₆ bis **15**-PF₆ in THF mit festem Kaliumhydrid versetzt.



Schema 27: Schematische Darstellung der Deprotonierung von **11**- bis **15** PF₆ mit KH zu **17** bis **21**.

Die Wellenzahlen der CO Valenzschwingungen und der CN-Valenzschwingung sind in Tabelle 7 aufgelistet. Durchschnittlich verschieben sich die Wellenzahlen der CO-Valenzschwingungen um $\Delta\tilde{\nu} = 40 \text{ cm}^{-1}$, was auf eine Erhöhung der Elektronendichte am Wolframzentrum deutet. Des Weiteren verschiebt sich die Valenzschwingung der CN-Bande in den höheren Wellenzahlenbereich, was eine erhöhte Bindungsordnung der C-N-Bindung anzeigt. Allgemein zeigen die elektronenreicheren Komplexe **17**, **20** und **21**, die dementsprechend eine niedrigere mittlere CO-Verschiebung von $\bar{\tilde{\nu}} = 1924 \text{ cm}^{-1}$ aufweisen, höhere CN-Schwingungsenergien und sollten folglich einen höheren Doppelbindungscharakter in der CN-Bindung im Vergleich zu den Verbindungen **18** und **19** mit einer mittleren CO Wellenzahlverschiebung von $\bar{\tilde{\nu}} = 1946 \text{ cm}^{-1}$ aufweisen. Von allen Verbindungen konnten Einkristalle aus einer gesättigten Toluol-Lösung oder durch Übersichten einer Dichlormethan-Lösung der Produkte mit *n*-Pentan erhalten werden. In Abbildung 16 sind die Molekülstrukturen der Verbindungen **17** bis **21** gezeigt. Im Vergleich zu den entsprechenden kationischen Verbindungen verkürzen sich die zugehörigen C=N-Bindungen um durchschnittlich 0.041 \AA , während die W-CN Bindungen deutlich länger werden. So beträgt die Änderung dieser Bindungslänge in Komplex **18** mit Phenyl- und N-Benzyl-Kombination 0.203 \AA , während die Differenz für **19**, mit S-Benzyl- und N-Phenyl Kombination, lediglich 0.104 \AA beträgt. Um eine Abhängigkeit der Struktur von den verschiedenen Resten an der Donorfunktion bzw. am Alkin ableiten zu können, sind in Abbildung 15 die Änderungen der W-C2- bzw. W-C1-Bindungslängen gegen $\Delta\text{C2-N}$ aufgetragen. Dabei wird deutlich, dass mit abnehmender C-N-Bindung die W-CN Bindung länger und gleichzeitig die W-CS Bindung kürzer wird.

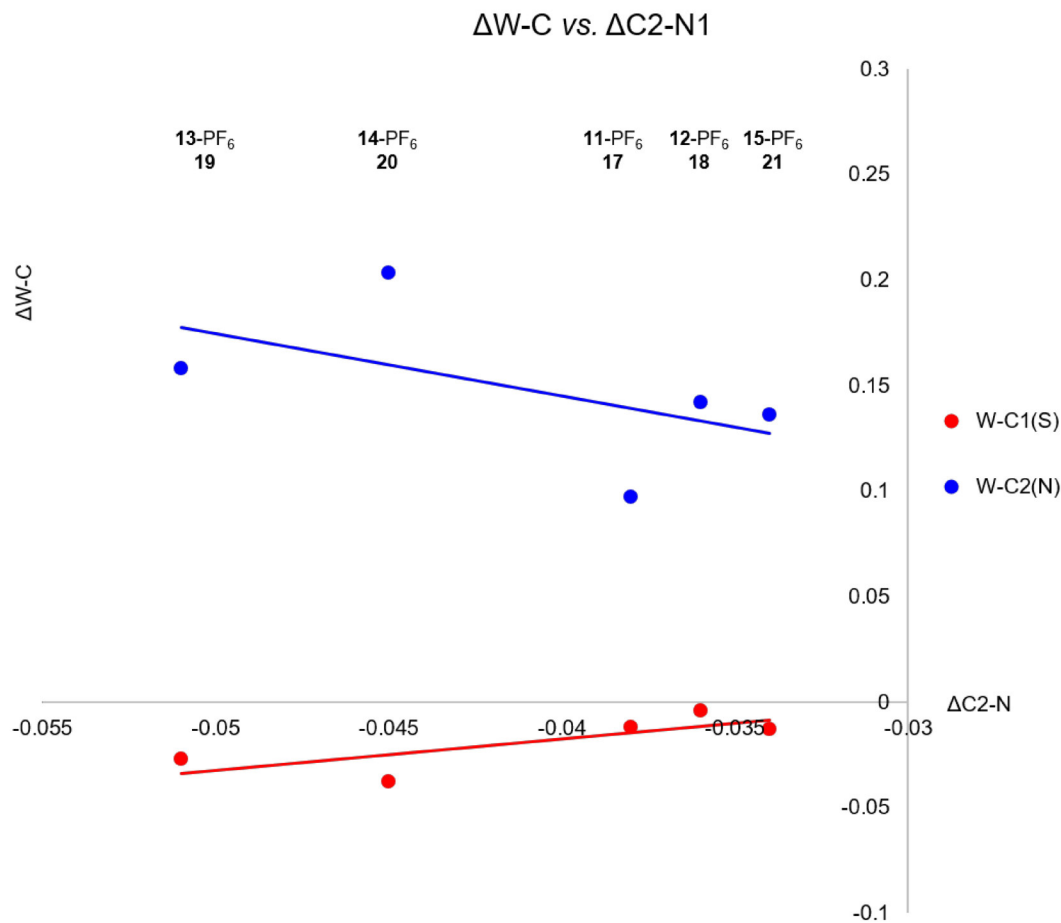
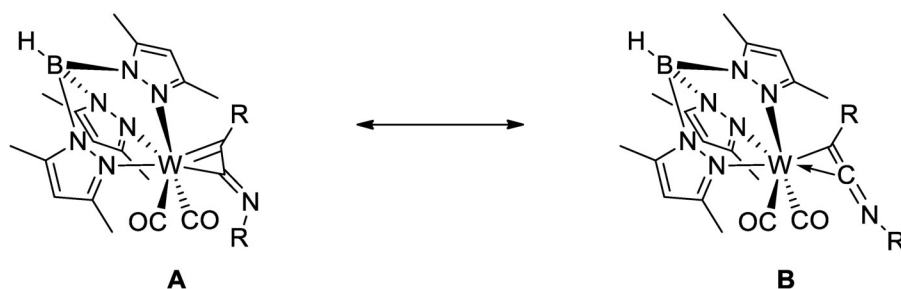
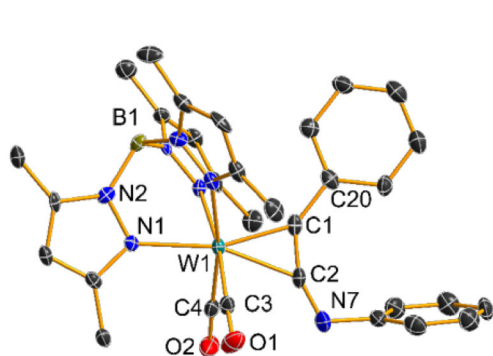


Abbildung 15: Auftragung $\Delta W-C1$ vs. $\Delta C2-N$ (Rot) und $\Delta W-C2$ vs. $\Delta C2-N$ (Blau).

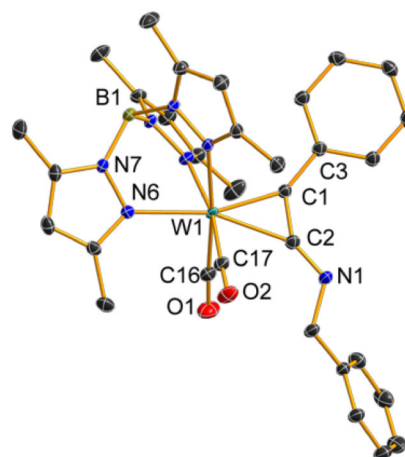
Erneut steht in allen Verbindungen der elektroneivere Substituent in *syn*-Stellung zu den CO-Liganden. Darüberhinaus sind die sehr großen C-C-N Winkel auffällig. Zusammengenommen mit den kurzen C-N Bindungslängen lässt sich die in Schema 28 gezeigte mesomere Grenzstruktur **B** mit einem η^2 -gebundenen Iminoketenyl-Liganden zeichnen. Ein weiterer Beleg für das Vorliegen von **B** zeigt sich bei der Auswertung der ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten. So lässt sich für keine der Verbindungen **17** bis **21** ein Signal für $\text{C}_{\text{sp}}\text{N}_{\text{Alkin}}$ finden, da der Stickstoffsubstituent offensichtlich einer rotatorischen Dynamik um die $\text{C}_{\text{sp}}=\text{C}_{\text{sp}}$ Achse unterliegt.



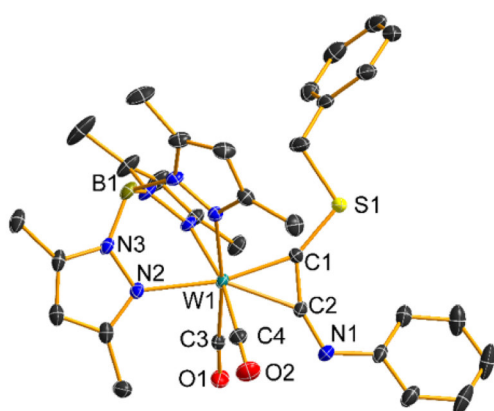
Schema 28: Mesomere Grenzstrukturen der Verbindungen **17** bis **21**.



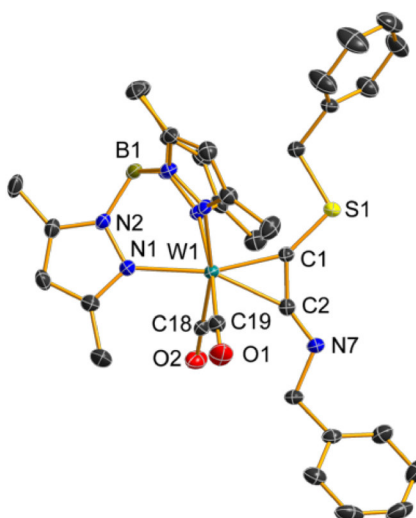
17



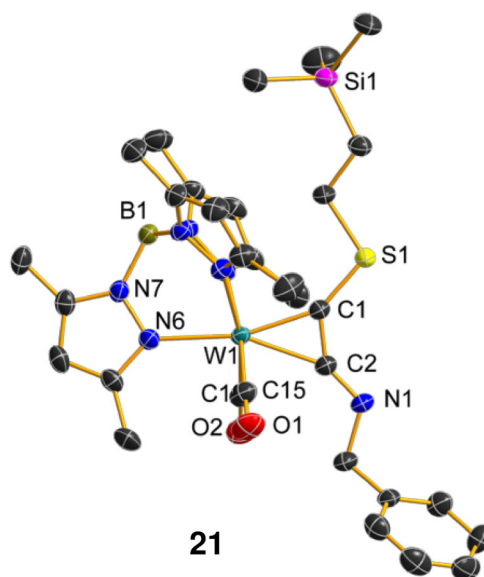
18



19



20



21

Abbildung 16: Molekülstrukturen der Verbindungen 17 bis 21. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindungen **17** bis **21**.

	17	18	19	20	21
W1-C1	2.014(6)	2.011(2)	2.024(2)	2.013(3)	2.014(3)
W1-C2	2.191(6)	2.238(2)	2.145(2)	2.198(3)	2.194(3)
C1-C2	1.333(8)	1.361(3)	1.366(3)	1.381(3)	1.370(4)
C1-S1/C	1.466(8)	1.446(3)	1.698(2)	1.686(3)	1.684(3)
C2-N1/N7	1.277(8)	1.272(3)	1.287(3)	1.270(3)	1.277(3)
W1-C1-S1/C(Ph)	143.4(3)	152.08(19)	149.83(13)	148.65(15)	149.74(16)
W1-C1-N1/N7	139.7(5)	146.46(17)	140.05(18)	152.0(2)	153.5(2)
C2-C1-C	137.6(6)	132.5(2)	134.44(18)	133.0(2)	131.8(2)
C1-C2-N1/N7	155.9(6)	145.5(2)	153.7(2)	144.2(3)	142.5(3)

Tabelle 7: Wellenzahlen der CO und CN-Valenzschwingungen der Verbindungen **17** bis **21** in THF.

$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	17	18	19	20	21
$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$	1966	1988	1987	1968	1965
$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$	1879	1905	1906	1884	1881
$\tilde{\nu}_{\text{CN}}$	1734	1684	1658	1692	1692

2.4.3 DFT-Analyse

DFT-Rechnungen verdeutlichen noch einmal die in den vorhergehenden Kapiteln gezeigten Änderungen in der elektronischen Struktur ausgehend vom Kation zum Anion. Exemplarisch sind dazu die Grenzorbitale der Verbindung **14**-PF₆ und **20** in Abbildung 17 gegenübergestellt. Zum einen zeigt sich für die kationische Verbindung eine Verteilung an Elektronendichte über die Metall-Alkin-Donor-Einheit im HOMO-1, wobei die Orbitale der Metall-Alkin-Einheit antibindenden Charakter gegenüber den Orbitalen der Donoren aufweisen. Das HOMO selbst ist in der kationischen Struktur von **14**-PF₆ hauptsächlich am Metallzentrum lokalisiert. Die Delokalisierung der Elektronendichte vom Metallzentrum über die Alkin-C-Atome bis zu den Donoren ist in der neutralen Verbindung **20** in Folge der Deprotonierung stärker ausgeprägt. So findet sich im HOMO-2, HOMO-1 und HOMO eine Verteilung der Elektronendichte über die W-C-S und die W-C-N Bindungen, die die Donorwirkung des $\pi_{||}$ (HOMO, HOMO-2) und des π_{\perp} (HOMO-1) des Alkins repräsentieren. Darüber hinaus ist die starke Mischung des freien Elektronenpaars des Stickstoffs mit den Metallorbitalen zu sehen.

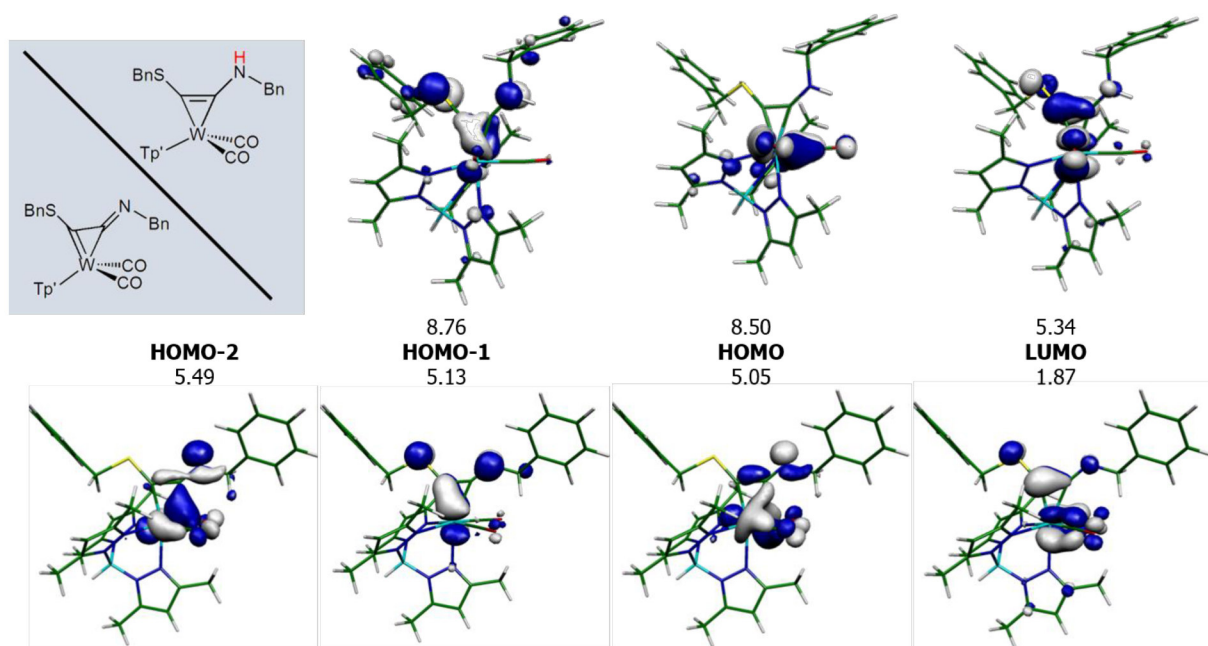


Abbildung 17: Wichtige Grenzorbitale der Verbindung **14**-PF₆ und **20** (DFT, b3lyp, 6-311G(d,p), W: ECP60MWB, (8s7p6d2f1g)/[6s5p3d2f1g]-Basissatz).

2.4.4 elektronische Eigenschaften der Verbindungen

Die Zyklovoltammogramme der Verbindungen $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2\text{-}\eta^2\text{-C,C}'\text{-(SBn)(SBn)}]\text{PF}_6$,^[46] **14**-PF₆ und **20** sind zum Vergleich in Abbildung 18 dargestellt. **14**-PF₆ (blau) durchläuft einen reversiblen Redoxprozess bei 0.92 V gegen Fc/Fc⁺, welcher dem Redoxpaar W(II)/W(III) zugeordnet werden kann.^[46] Das reduktive Signal bei -1.32 V entspricht dem Redoxpaar W(II)/W(I). Diese Reduktion ist reversibel, sofern der letzte Reduktionsschritt bei -1.90 V nicht durchlaufen wird (gestrichelte blaue Linie). Der reduktive Prozess bei -1.90 V wird der Abspaltung der Benzylschutzgruppe, bzw. der reduktiven Eliminierung von Wasserstoff zugeordnet. **14**-PF₆ ist im Vergleich zu $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2\text{-}\eta^2\text{-C,C}'\text{-(SBn)(SBn)}]\text{PF}_6$ schwieriger zu reduzieren, obwohl N mit 3.07 gegenüber S mit 2.44 elektronegativer ist. Die Beobachtung verweist auf den größeren Einfluss der kationischen Grenzstruktur **B** (Schema 29) gegenüber induktiven Effekten der Donoren. Im Zuge der Deprotonierung der Amin-Gruppe ändert sich das elektrochemische Verhalten in **20** drastisch. Das dominierende Signal bei 0.26 V ist jetzt irreversibel, wobei diese Oxidation mit dem Reduktionsschritt bei -1.3 V verknüpft ist, was im folgenden Kapitel näher erläutert wird. Zusätzlich tritt ein reversibler Elektronentransferprozess bei 1.0 V auf, der vergleichbar mit dem von **14**-PF₆ ist.

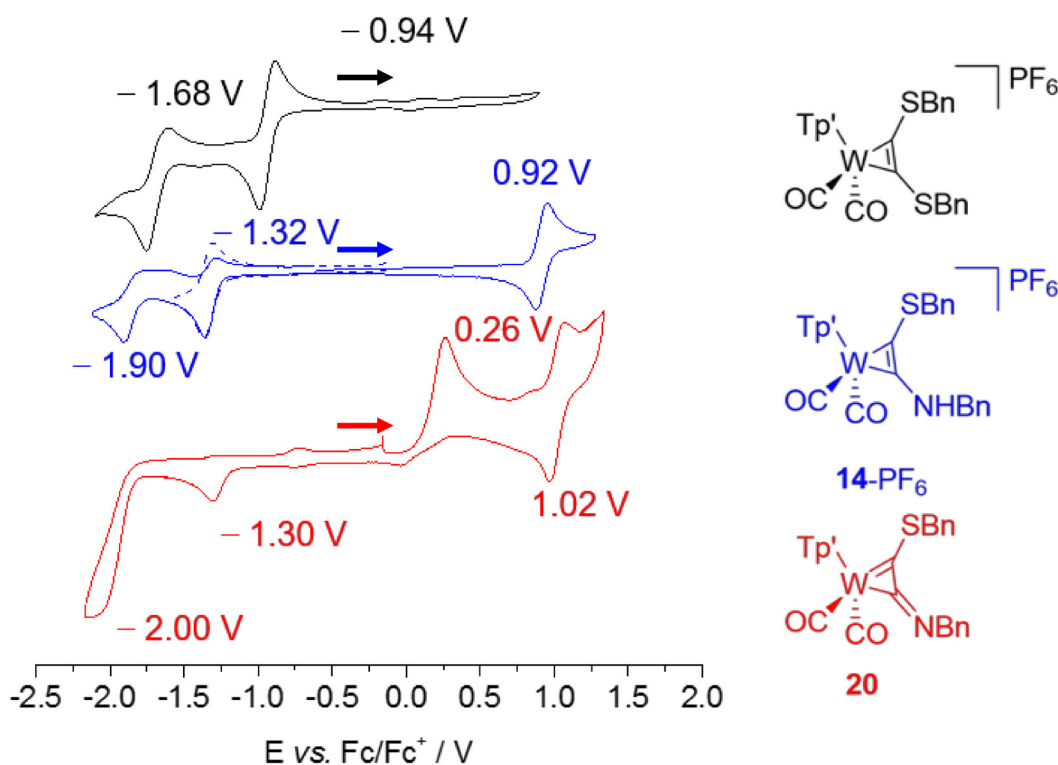
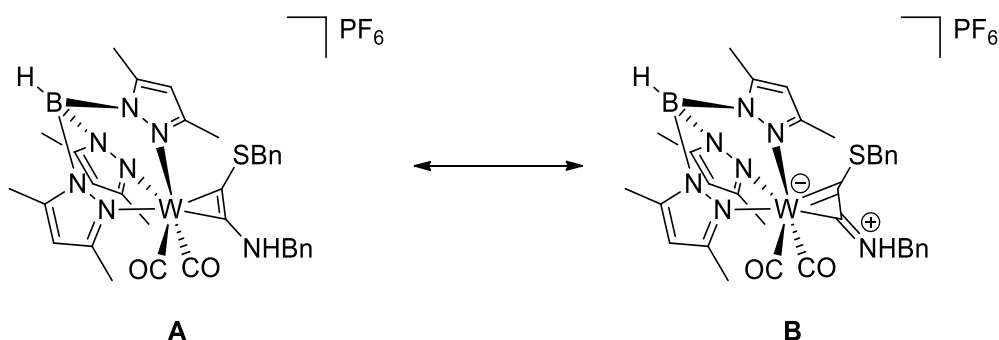


Abbildung 18: Zyklovoltammogramm der Verbindung $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2\text{-}\eta^2\text{-C,C}'\text{-(SBn)(SBn)}]\text{PF}_6$, **14**-PF₆ und **20** in einer 0.15 M NBu₄PF₆/MeCN-Lösung und einer Probenkonzentration von 0.15 mM (Arbeitselektrode: glassy carbon; Referenzelektrode: Ag/Ag⁺; Gegenelektrode: Pt).



Schema 29: Mesomere Grenzformel zwischen Aminoalkin- **A** und kationischem Iminiumkomplex **B** der Verbindung **14**-PF₆.

2.5 Non-innocence

Wie im vorherigen Kapitel gezeigt, ändert sich das Redoxverhalten in Folge der Deprotonierung des Aminylkomplexes **14**-PF₆ zum Iminylkomplex **20** drastisch. Diese Änderung tritt auch in den Zyklovoltammogrammen der anderen Iminylkomplexe **17** bis **21** auf. In Abbildung 19 ist erneut der gesamte Scan (schwarze Kurve) der zyklovoltametrischen Untersuchung von Verbindung **20** exemplarisch gezeigt. Die rote Kurve des Spektrums gibt den interessanten Potentialbereich der Oxidation wieder. Im Verlauf der positiven Scanrichtung (rote Kurve) tritt ein irreversibles oxidatives Signal bei 0.26 V auf und ein reduktives, ebenfalls irreversibles Signal bei -1.3 V. Bei Änderung der Scanrichtung (blaue Kurve) tritt das reduktive Signal mit sehr viel geringere Intensität auf, womit beide elektronischen Prozesse miteinander gekoppelt sind. Somit handelt es sich hierbei um einen ECE Mechanismus, der im Folgenden Kapitel untersucht werden soll.^[47]

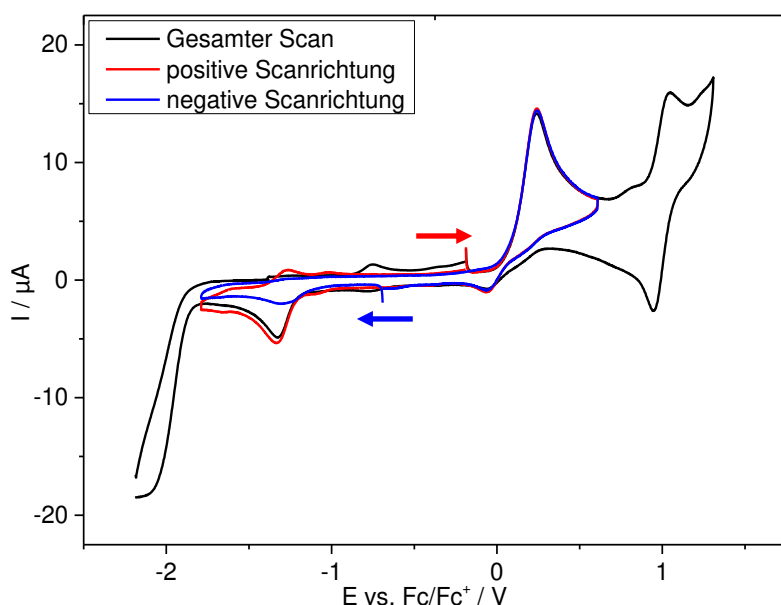
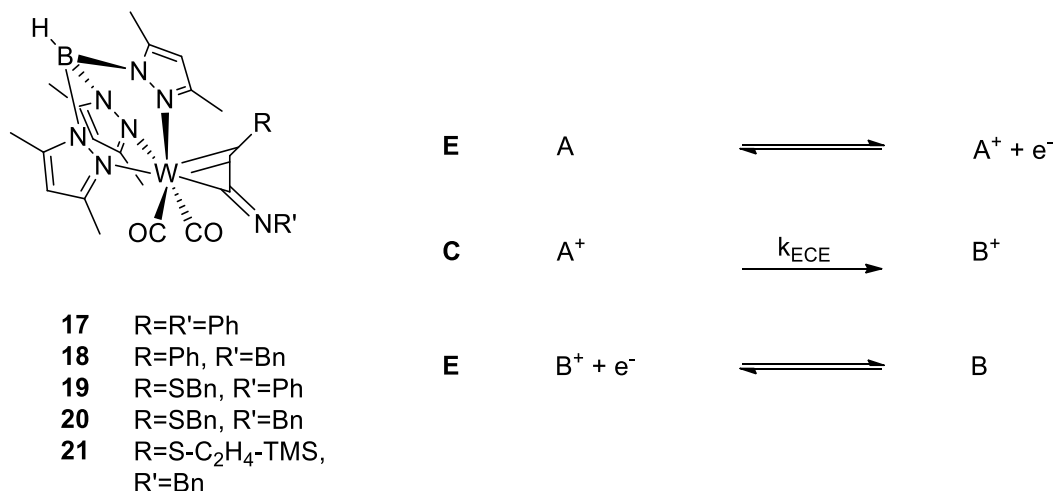


Abbildung 19: Zyklovoltammogramm von **20** vs. Fc/Fc⁺ in CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur (Leitsalz: 0.1 M Bu₄NPF₆; Arbeitselektrode: glassy carbon; Referenzelektrode: Ag/Ag⁺; Gegenelektrode: Pt).

Der ECE Mechanismus ist gekennzeichnet durch einen elektronischen Prozess **E**, in dem im ersten Schritt ein Edukt **A** oxidiert wird. Es folgt eine chemische Reaktion **C** von **A⁺** zu **B⁺**. **B⁺** selbst besitzt ein anderes Redox-Verhalten und wird bei einem anderen Potential reduziert (**E**), sodass das redoxchemische Signal quasireversibel ist, insofern **B⁺** durch Reduktion vollständig zu **A** zurück reagiert. In diesem Fall kann ein großer Potentialunterschied zwischen Oxidation und Reduktion existieren, wie es bei dem in Abbildung 19 gezeigten Zyklovoltammogramm auftritt.



Schema 30: Schematische Darstellung eines ECE Mechanismus.

Um zu evaluieren, ob die chemische Reaktion **C** sehr schnell ist, kann die Aufnahme von Zyklovoltammogrammen bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten hilfreich sein. Ist die Änderung des Potentials und somit die Oxidation von **A** zu **A⁺** schneller als die Reaktion von **A⁺** zu **B⁺**, sollte der vorher irreversible oxidative Prozess zumindest quasireversibel werden, da die Reaktion von **A⁺** zu **B⁺** noch nicht vollständig abgelaufen sein kann. In Abbildung 20 ist daher eine Reihe von Zyklovoltammogrammen bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten bei -20°C gezeigt. Auch durch die Erhöhung der Geschwindigkeit des elektronischen Prozesses und gleichzeitiger Herabsetzung der Temperatur kann keine Reversibilität des ersten elektronischen Prozesses **E** nachgewiesen werden. In diesem Kapitel wird daher die Frage geklärt, inwiefern das hochreaktive Intermediat **A⁺** zu identifiziert und zum anderen dieses Intermediat gegebenenfalls stabilisiert werden kann.

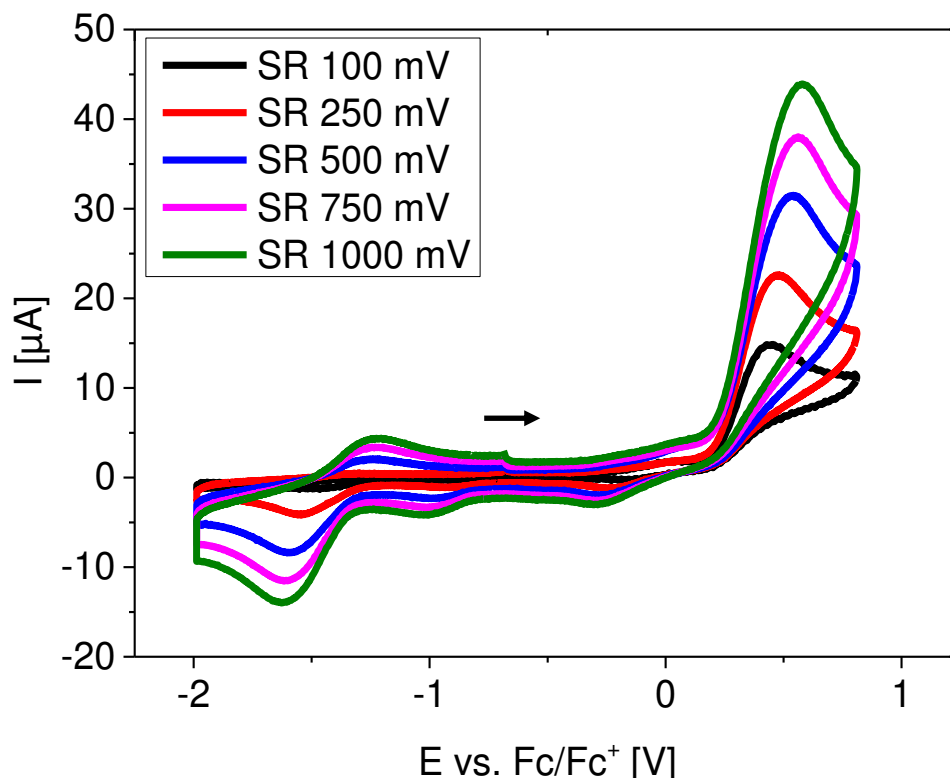
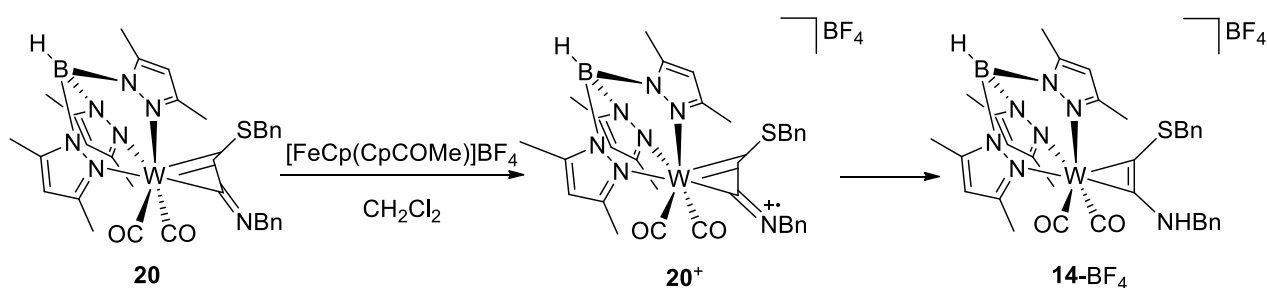


Abbildung 20: Zyklovoltammogramm von **20** vs. Fc/Fc⁺ in CH₂Cl₂ bei -20 °C (Leitsalz: 0.1 M Bu₄NPF₆; Arbeitselektrode: glassy carbon; Referenzelektrode: Ag/Ag⁺; Gegenelektrode: Pt).

2.5.1 Oxidation mit [FeCp(CpCOMe)]BF₄

1-Acetylferroceniumtetrafluoroborat weist in CH₂Cl₂ ein Oxidationspotential von 0.27 V auf und ist damit geeignet um den Oxidationsprozess zu untersuchen.^[48] Die Umsetzung von **20** mit einer äquimolaren Menge an Oxidationsmittel in CH₂Cl₂ wurde bei -78 °C durchgeführt (Schema 31). Das IR-Reaktionsspektrum zeigt eine Verschiebung der CO Resonanzen in den energiereicheren Bereich von 1884/1968 cm⁻¹ zu 1952/2039 cm⁻¹, was im Zusammenhang mit der Oxidation und einem daraus resultierenden elektronenärmeren Wolfram-Metallzentrum sinnvoll erscheint. Die Verschiebung der CN Resonanz zu niedrigeren Wellenzahlen von 1692 cm⁻¹ zu 1652 cm⁻¹ zeigt eine Verlängerung der C-N Bindung an und entspricht der CN-Resonanz in **14**-PF₆. Neben einer Elementaranalyse konnte Verbindung **14**-BF₄ (Schema 31) als Produkt der Reaktion auch NMR spektroskopisch und kristallografisch nachgewiesen werden. An dieser Stelle ergibt sich die Frage, ob es sich bei der Reaktion um eine Säure-/Base- oder um eine radikalische Reaktion handelt, in der intermediär ein metallstabilisiertes Iminylradikal gebildet wird (Schema 31). Letzteres sollte unter Berücksichtigung der hohen N-H-Bindungsdissoziationsenergien in der Lage sein, Wasserstoffatome zu abstrahieren und im weitesten Sinne C-H Bindungen zu aktivieren. Um

das Lösungsmittel als H-Quelle auszuschließen, wurde die Reaktion erneut unter selbigen Bedingungen in CD_2Cl_2 durchgeführt. Es kam erneut zur Bildung von **14**- BF_4 . Durch eine massenspektrometrische Analyse des Reaktionsgemisches konnte 1-Acetylferrocen über die Bildung eines 1,4-Acetylferrocendiketons als Wasserstoffatomquelle identifiziert werden. In der Literatur wird die Darstellung des 1,4-Ferrocenyldiketons aus dem Ferroceniumsals beschrieben, in der im ersten Schritt das enolisierbare Diketon deprotoniert wird und im Anschluss daran eine oxidative Kupplung mit CuCl_2 induziert wird. Es ist also fraglich, ob in der Reaktion, dargestellt in Schema 31 das intermediär gebildete metallstabilisierte Iminylradikal das Wasserstoffatom abstrahiert oder ob im ersten Schritt die Acetylgruppe des 1-Acetylferrocens durch **20** deprotoniert und im Anschluss daran oxidativ gekoppelt wird.^[49]



Schema 31: Schematische Darstellung der Umsetzung von **20** mit $[\text{FeCp}(\text{CpCOMe})]\text{BF}_4$ in CH_2Cl_2 bei -78°C .

Daher wurde ein EPR-Spektrum der Reaktionslösung in gefrorener Me-THF Lösung aufgenommen. Das in Abbildung 21 gezeigte Spektrum zeigt ein rhombisches Signal mit den g -Werten $g_1 = 1.946$, $g_2 = 1.984$, $g_3 = 2.138$. Es kann sich somit nicht um das Signal des Ferroceniumsals handeln, da dieses ein typisches axiales Spektrum mit den g -Werten $g_{\parallel} = 3.62$ und $g_{\perp} = 1.76$ aufweist.^[50] Die Simulation weist des Weiteren eindeutige Kopplungen zum ^{183}W -Kern auf. Darüber hinaus wird das selbe Signal auch mit anderen Oxidationsmitteln wie NOBF_4 und Ag^+ erhalten. Es handelt sich bei 100 K dementsprechend um ein metallzentriertes Radikal. Die Stickstoffkopplung ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Grund der hohen Linienbreite von metallzentrierten Radikalen nicht zu sehen. Die Linienbreite bildet eine Obergrenze für die hfc -Konstante von $A_N = 15 \text{ MHz}$, die für die Simulation herangezogen wurde. Da das Wolframzentrum koordinativ abgesättigt ist und auf Grund der hohen Delokalisierung der Spindichte tritt die Reaktivität nicht am Metallzentrum, sondern am Stickstoffatom auf. Zur genaueren Betrachtung der Spindichteverteilung wurden DFT-Berechnungen von **20**⁺ mit ub3lyp Funktional und 6-311G(d,p) Basissatz, sowie einem ECP für das Wolframmetallzentrum durchgeführt. Diesen Berechnungen zu Folge beträgt die

Spindichte am Wolfram 29.4 %, wohingegen ein höherer Prozentsatz am Stickstoffatom in α -Position von 53.7 % gefunden wird.

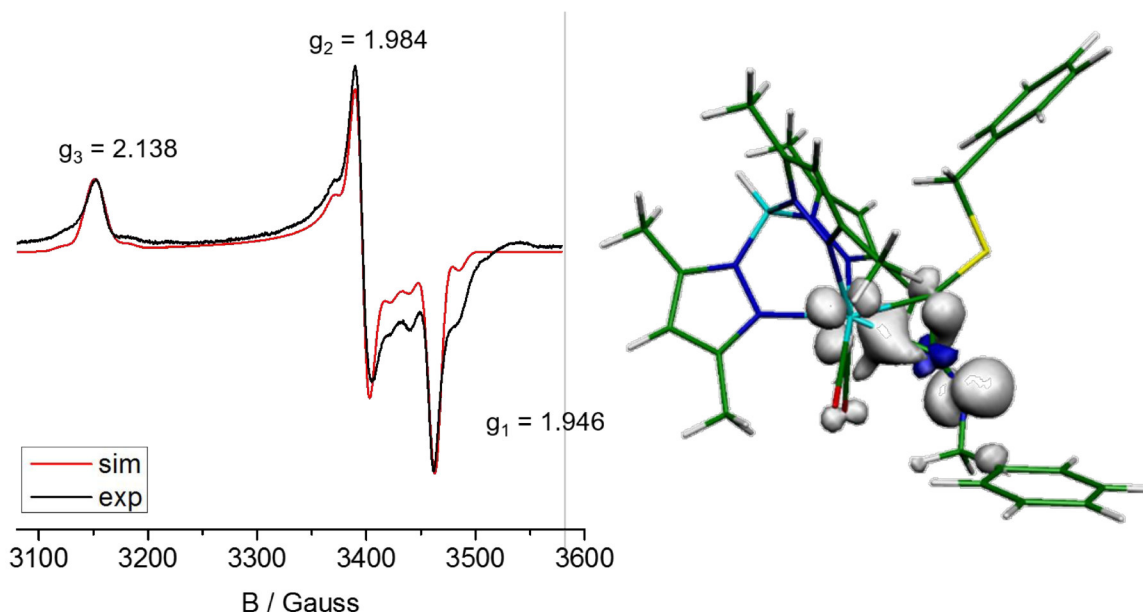


Abbildung 21: Links: EPR-Spektrum (experimentell – schwarz, simuliert – rot) der Oxidation von **20** mit 1-Acetylferroceniumtetrafluorborat in gefrorener Me-THF-Lösung. Rechts: Berechnete Spindichte von **20⁺** (DFT, ub3lyp, 6-311G(d,p), W: ECP60MWB, (8s7p6d2f1g)/[6s5p3d2f1g]-Basissatz)

Zusammenfassend ist das Auftreten des metallzentrierten Radikals ein indirekter Beweis, dass Verbindung **20** im ersten Schritt zu **20⁺** oxidiert wird. Das entstehende Iminylradikal ist offensichtlich in der Lage, ein Wasserstoffatom des 1-Acetylferrocens zu abstrahieren. Anschließend kommt es zur radikalischen Dimerisierung des Ferrocenderivates. Da das Produkt **14-BF₄** in nahezu 100%-iger Ausbeute als einziges Produkt der Reaktion gefunden wurde, kann man davon ausgehen, dass es sich um einen ECE-Mechanismus handelt. Bei dem eingangs vorgestellten reduktiven Signal bei -1.2 V handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um die reduktive Eliminierung von Wasserstoff. An dieser Stelle müssen allerdings noch weitere Untersuchungen folgen.

2.5.2 Oxidation mit NOBF₄

Um jegliche Protonenquellen auszuschließen und eventuell doch noch das Radikal zu isolieren, wurde die Oxidation mit NOBF₄ in CD₂Cl₂ wiederholt. Dabei sollte das gebildete Stickstoffmonoxid das Reaktionsgemisch als Gas verlassen. Die Umsetzung von **20** mit einem Äquivalent NOBF₄ wurde anfänglich bei Raumtemperatur durchgeführt, wobei im IR-Reaktionsspektrum zwei Produkte detektiert werden konnten. Die Wellenzahlverschiebung der CO-Resonanzen zu 2041 und 1964 cm⁻¹ können der Bildung von **14-BF₄** entsprechend Schema 31 zugeordnet werden. Die Auswertung eines Massenspektrums

zeigte neben $\mathbf{14}^+$ ein zweites Produkt mit einer Massendifferenz von 30 m/z, was genau einem Äquivalent NO entspricht. Nach wiederholter Durchführung des Experimentes bei -40°C konnte die Ausbeute dieses Produktes mit CO-Resonanzen bei 2060 und 1988 cm^{-1} deutlich erhöht werden (Abbildung 22).

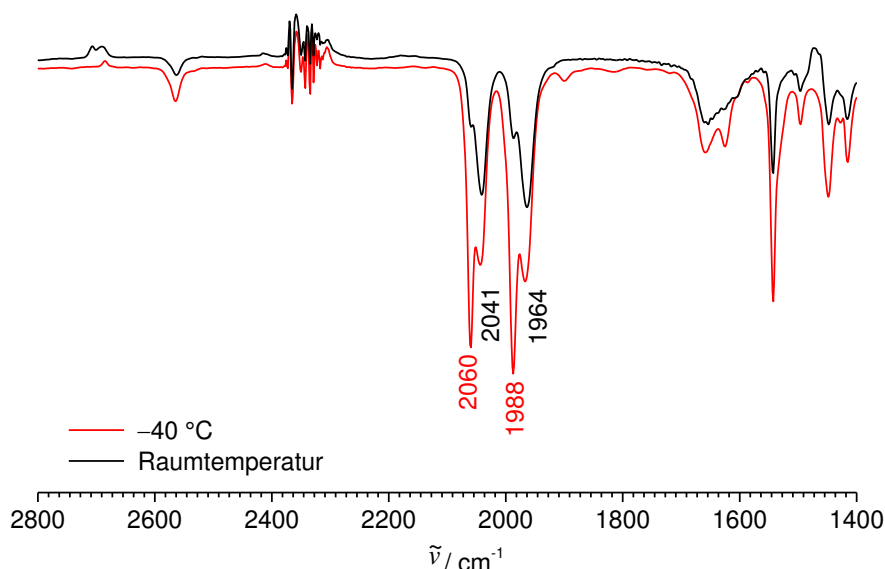


Abbildung 22: IR-Reaktionsspektrum der Umsetzung von **20** mit NOBF_4 bei Raumtemperatur (schwarz) und bei verminderter Temperatur (Rot) in CH_2Cl_2 .

Interessanterweise greift das gebildete NO^\bullet -Radikal erneut nicht am Metallzentrum, sondern wie auch schon bei der Wasserstoffatomabstraktion am Stickstoffatom an. So konnten nach Überschichten der Reaktionslösung mit einem Überschuss an Diethylether beide Produkte in Form grüner Kristalle isoliert werden. Beide Verbindungen bilden einen Mischkristall in einem Verhältnis von $\mathbf{22}\text{-BF}_4\text{:}\mathbf{14}\text{-BF}_4$ von 1:3. Die Molekülstruktur der neuen Verbindung $\mathbf{22}\text{-BF}_4$ ist in Abbildung 23 gezeigt. Die *side-on* Koordination des Alkins bleibt erhalten, wobei sich eine terminale Nitrosamingruppe gebildet hat. Im Vergleich zu Verbindung $\mathbf{14}\text{-PF}_6$ (1.306(3) Å) ist die C2-N1 Bindungslänge mit 1.334(7) Å deutlich größer. Die N1-N8 Bindungslänge ist mit 1.557(14) Å länger als die N-N Bindungslänge im organischen Nitrosamin $(\text{CH}_3)_2\text{NNO}$ (1.320(6) Å), was die Tendenz der Zersetzung dieser Verbindung zu $\mathbf{14}\text{-BF}_4$ und NO^\bullet erklärt. Die N8-O3 (1.187(3) Å) Bindung ist hingegen im Vergleich zu $(\text{CH}_3)_2\text{NNO}$ (1.260(6) Å) marginal kürzer.^[51] Zusammen mit den höheren CO Valenzfrequenzen für $\mathbf{22}\text{-BF}_4$ im Vergleich zu $\mathbf{14}^+$ spiegeln die spektroskopischen und strukturellen Daten die stärkere Akzeptorwirkung von NO^+ im Vergleich zu H^+ wider, was unter anderem der höheren Elektronegativität von N und O gegenüber H zugerechnet werden kann. Der beobachtete Effekt am Metall verdeutlicht die gute Konjugation vom Nitrosamin

über das Alkin zum Metall. Zusammenfassend ist die Oxidation mit NOBF_4 jedoch nicht geeignet um mechanistische Studien der Oxidation von **20** und anschließender Wasserstoffatomabstraktion durchzuführen, da die Kinetik durch vorgelagerte Addition und anschließendem Verlust von NO^\bullet aus **22**- BF_4 verändert wird.

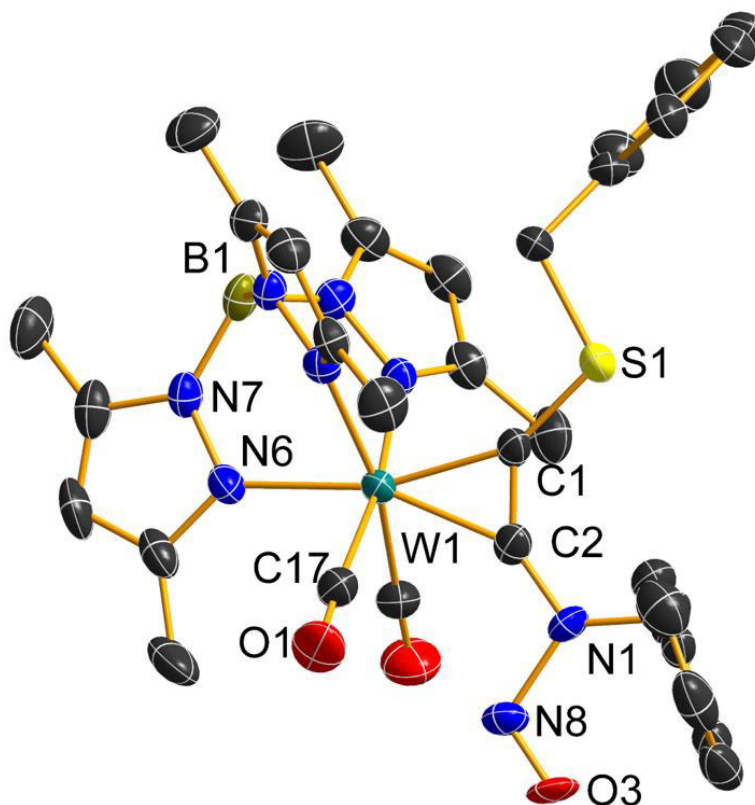


Abbildung 23: Molekülstruktur der Verbindung **22**- BF_4 im Kristall. Die Wasserstoffatome und das Anion sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W1-C1 2.027(5), W1-C2 2.053(5), C1-C2 1.318(7), C1-S1 1.678(5), C2-N1 1.334(6), N1-N8 1.557(14), N8-O3 1.188(16), N1-N8-O3 110.7(106).

In Zusammenhang mit dieser Reaktion wurden ebenfalls ^2H -NMR Spektren aufgenommen um eine eventuelle Abstraktion von Deuterium aus dem deuterierten Lösemittel CD_2Cl_2 zu detektieren. Es kam aber immer zur Abstraktion eines Wasserstoff- statt eines Deuteriumatoms, sodass davon ausgegangen wurde, dass das hygroskopische NOBF_4 mit H-haltigen Reagenzien kontaminiert ist.^[52]

2.5.3 Oxidation mit Thianthreniumtetrafluoroborat

Da sowohl 1-Acetylferroceniumtetrafluoroborat als auch Nitrosoniumtetrafluoroborat als Oxidationsmittel ungeeignet waren, wurde Thianthreniumtetrafluoroborat [Thia]BF₄ als alternatives Oxidationsmittel verwendet. Der Vorteil dieses Oxidationsmittel liegt erstens in der Farbigkeit des Thianthreniumradikals, dass durch Reduktion farblos wird, womit sich die Reaktion gut UV/vis spektroskopisch verfolgen lässt und zweitens darin, dass alle Protonen aromatisch sind und damit gegen eine Wasserstoffatomabstraktion inerte sind. Verbindung **20** wurde dementsprechend in CD₂Cl₂ mit ThiaBF₄ umgesetzt, wobei ein Farbumschlag der Reaktionslösung von braun (**20**) zu intensivem rot auftrat, deren Intensität selbst bei Raumtemperatur über einen längeren Zeitraum erhalten blieb. Das zugehörige IR-Reaktionsspektrum (blau) ist im Vergleich mit der Ursprungsverbindung **14**-PF₆ (schwarz) und der Wasserstoffatom-abstrahierten Spezies **14**-BF₄ (rot) in Abbildung 24 dargestellt. Die CO Valenzschwingungen verschoben sich in Folge der Oxidation abermals zu höheren Wellenzahlen (2039/1952 cm⁻¹). Darüber hinaus fand sich jedoch keine Schwingung im Reaktionsspektrum, die der NH-Bande bei 3360 cm⁻¹ zugeordnet werden konnte. Ebenfalls ist keine intensive CN-Schwingung bei 1652 cm⁻¹, sondern eine Bande geringerer Intensität bei 1658 cm⁻¹ und eine weitere Bande bei 1592 cm⁻¹ im Bereich einer CN Doppelbindung detektiert worden. Besonders das Fehlen einer NH-Resonanz ist ein Indiz für das Vorliegen des gesuchten radikalischen kationischen Intermediates. Eine Frequenzanalyse (DFT) der oxidierten Verbindung **20**⁺ und **14**-BF₄ unterstützt diese Annahme. Das Ergebnis dieser Analyse ist in Tabelle 8 aufgelistet. Dabei zeigte sich, dass die Verschiebung der CO-Resonanzen sowohl in **14**-BF₄ als auch in der oxidierten Verbindung **20a**⁺ nahezu identische Werte annehmen. Die CN-Bande der radikalischen Verbindung bei 1598 cm⁻¹ (exp.) zeigt wie auch in den berechneten Spektren eine deutlich geringere Intensität in ihrer Absorption, was vermutlich an der Änderung des Dipolmomentes in der C-N Bindung durch die Entfernung eines Elektrons aus dem p-Orbital des Stickstoffs herrührt. Die zweite Bande im CN-Bereich stammt Berechnungen zufolge vom Rotationsisomer **20b**⁺. Wie schon in Kapitel 1 beschrieben, findet sich immer der elektronegativere Substituent des Alkins in *syn* Position zu den CO-Liganden. Darüber hinaus zeigt sich ebenfalls eine hohe Dynamik des Alkins bezüglich der W-Alkin Bindungsachse, sodass eine 180°-Rotation des Alkins in Folge der Oxidation denkbar ist, die die Ladungsverteilung im Alkin verändert.

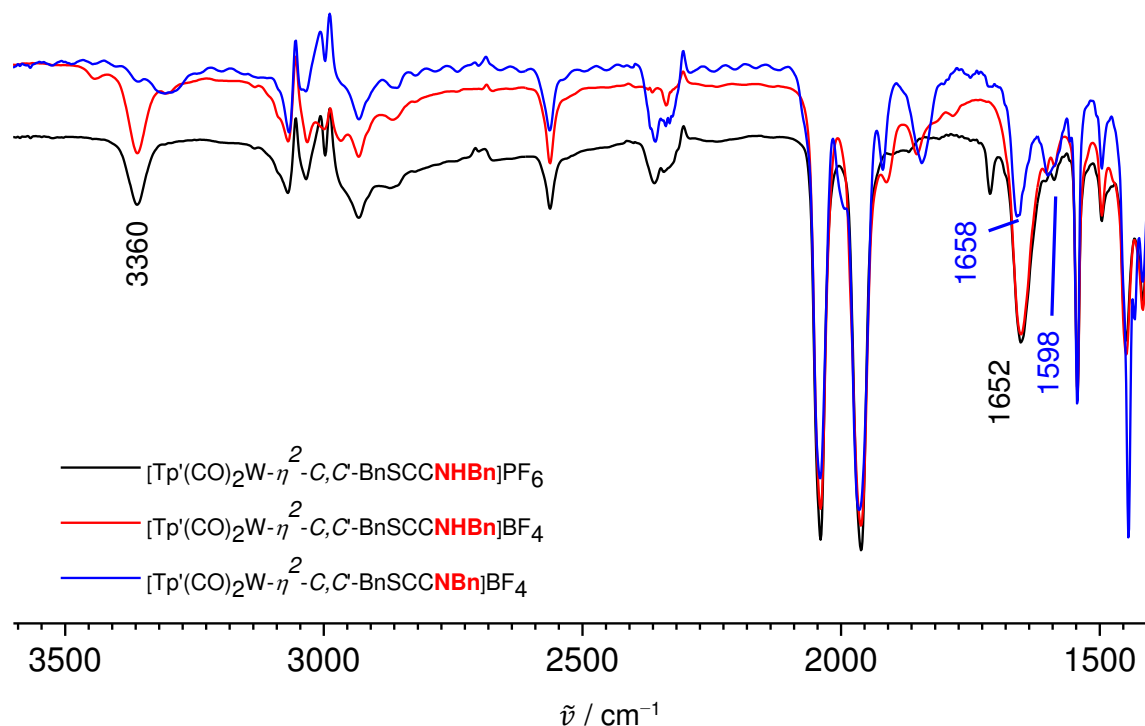
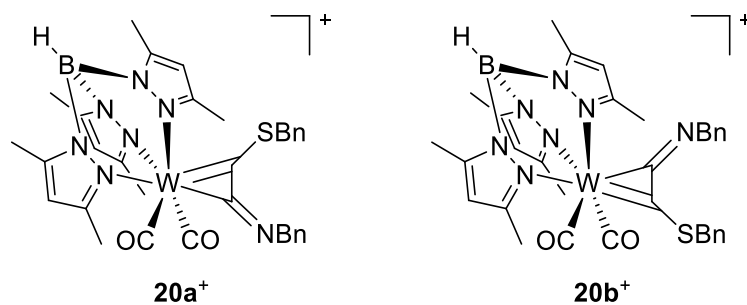


Abbildung 24: IR-Reaktionsspektrum der Reaktion von **20** mit ThiaBF₄ (blau) in CD₂Cl₂. Vergleichend dazu **14**-BF₄ (rot, CH₂Cl₂) aus der Reaktion dargestellt in Schema 31 und **14**-PF₆ (schwarz, CH₂Cl₂).

Tabelle 8: Berechnete (auf die Pyrazolyl-Schwingung normierte) und experimentell ermittelte CO- und CN-Schwingungen der Verbindungen **14**-BF₄ und **20**⁺.



	14 -BF ₄		20a ⁺		20b ⁺	
	Ber.	Exp.	Ber.	Exp.	Ber.	Exp.
$\tilde{\nu}$ (CO)	2029	2039	2025	2039	2032	2039
$\tilde{\nu}$ (CO)	1962	1952	1972	1952	1975	1952
$\tilde{\nu}$ (C/CN)	1640	1652	1550	1598	1680	1658
$\tilde{\nu}$ (Pyrazol)	1543	1543	1543	1543	1543	1543

Eine genauere Auswertung dieser Ergebnisse ließ die Aufnahme von IR-Spektren mit höherer Auflösung zu. Zusätzlich wurde dieses Experiment in einer OTTLE-Zelle durchgeführt, die es erlaubte Verbindung **20** direkt in der Zelle elektrochemisch zu oxidieren. Dazu wurde Verbindung **20** in eine 0.1 M NBu₄PF₆-MeCN-Lösung bei konstantem Potential $E=+1.0$ V gegen eine Silber-Pseudoreferenzelektrode, an einer Gold-Elektrode oxidiert. Das Verlaufsspektrum der Reaktion an der Arbeitselektrode ist in Abbildung 25 gezeigt. Erneut kann anhand der CO-Banden keine eindeutige Unterscheidung getroffen werden, ob es sich bei der entstehenden Verbindung um das Radikal-Kation **20**⁺ oder um die Wasserstoffatom-abstrahierte Spezies **14**-BF₄ handelt. Aber in den Banden des Edukts können statt eines Satzes an Banden bei 1967/1883 cm⁻¹ für die CO-Banden von **20** ein weiterer Satz bei 1989/1982 cm⁻¹ gefunden werden. Das Auftreten zweier Rotationsisomere tritt somit nicht erst in Folge der Oxidation und einer daraus resultierenden Rotation um die C-C-Achse des Alkins auf, sondern schon im Edukt, sodass die im vorigen Kapiteln gemachten Annahmen untermauert werden können.

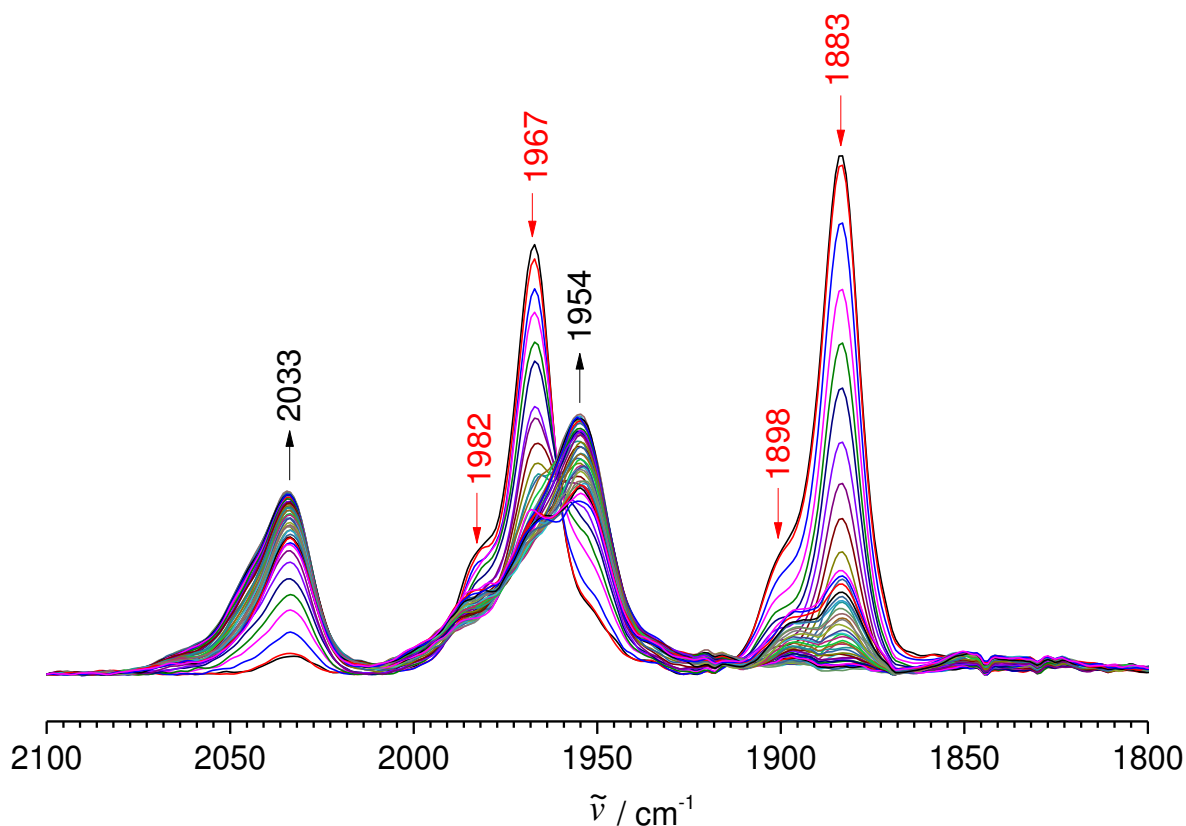


Abbildung 25: IR-Spektren der elektrochemischen Oxidation von **20** in der OTTLE Zelle (Rote abnehmende Pfeile weisen auf CO Banden von **20**, schwarze Pfeile auf **20**⁺; Arbeits- und Gegenelektrode – Gold, Referenzelektrode – Silberdraht, Elektrolyt: 0.1 M NBu₄PF₆ in MeCN).

Die außerordentliche Farbintensität der Reaktionslösung der Oxidation von **20** mit [Thia]BF₄ gab Anlass zur Aufnahme von UV/vis-Spektren mit Hilfe einer *stopped-flow* Einheit. Vorab wurden dazu TD-DFT Rechnungen für die Verbindungen **20**, **20**⁺ und **14**-BF₄ durchgeführt. Die simulierten UV/Vis Spektren der Berechnungen sind in Abbildung 26 dargestellt. Die neutrale Verbindung **20** (blaue Kurve) weist zwei Absorptionsbanden bei 323 und 440 nm mit geringer Intensität auf. Das bisher isolierte Endprodukt der Oxidation **14**-BF₄ (schwarze Kurve) weist lediglich eine Absorptionsbande geringerer Extinktion bei 393 nm im Vergleich zur oxidierten Verbindung **20**⁺ auf, die eine Bande bei 387 nm mit deutlich höherer Intensität zeigt. Darüber hinaus kann für **20**⁺ eine weitere Absorption gefunden werden, dessen Maximum den Berechnungen zu Folge bei 549 nm liegt und somit der Grund für die intensive rote Farbe ist.

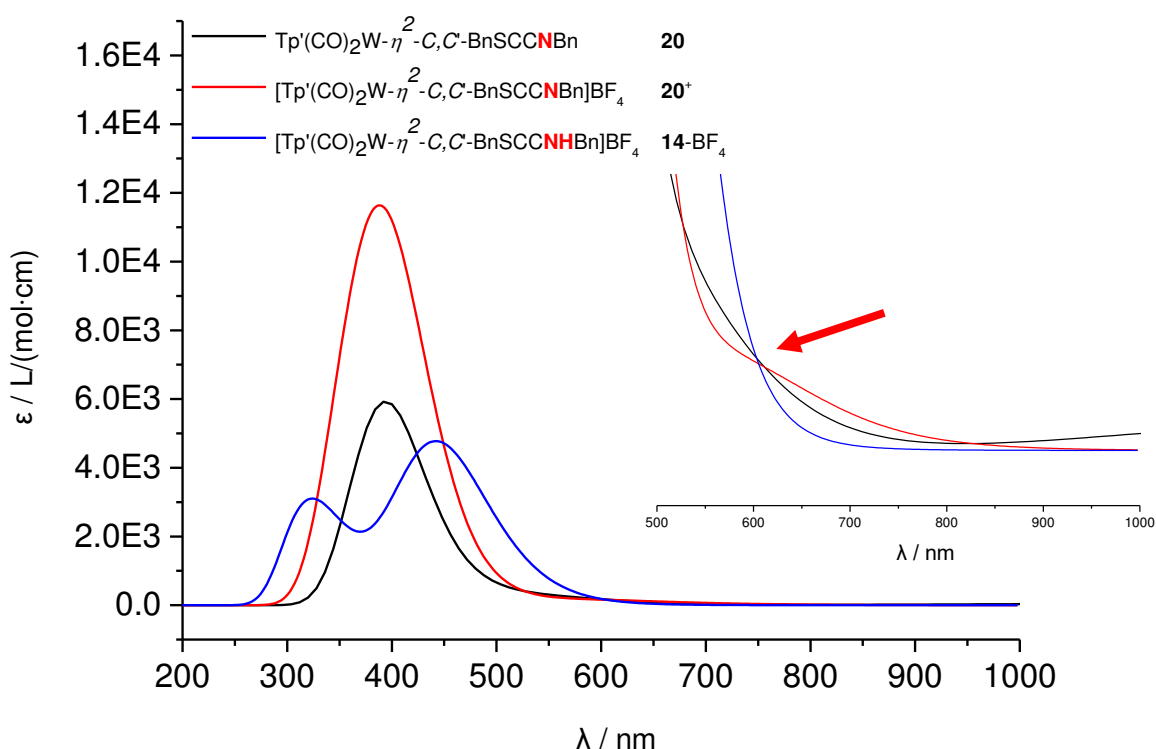


Abbildung 26: Simulierte UV/vis-Spektren der Verbindungen **20** (blau), **20**⁺ (rot) und **14**-BF₄ (schwarz) nach TD-DFT Rechnungen (TD-DFT (6 zusätzliche Übergänge), b3lyp/ub3lyp, 6-311G(d,p), W: ECP60MWB, (8s7p6d2f1g)/[6s5p3d2f1g]-Basissatz).

Auf Grund der Gerätebeschaffenheit musste das Lösemittel von CH₂Cl₂ auf MeCN gewechselt werden. Nichtsdestotrotz ist in Abbildung 27 das UV/vis-Reaktionsspektrum mit einer Auflösung von 7 ms/Spektrum der Umsetzung von **20** mit [Thia]BF₄ dargestellt. Die

blaue Kurve ist das experimentell gefundene Absorptionsspektrum der Neutralverbindung **20**, welches wie auch in dem berechneten Spektrum (Abbildung 26) ein Absorptionsmaximum bei 440 nm zeigt. Das Verlaufsspektrum der Umsetzung von **20** mit [Thia]BF₄ zeigt nun eine Blauverschiebung des Absorptionsmaximums zu 387 nm. Dieses nimmt im Verlauf der Reaktion an Intensität zu und verschiebt sich minimal weiter zu niedrigeren Wellenlängen. Dementsprechend kann in den Verlaufsspektren nur die Oxidation von **20** zu **20**⁺, nicht jedoch die Wasserstoffatomabstraktion beobachtet werden, da die Intensität in Folge der Wasserstoffatomabstraktion von **20**⁺ zu **14**-BF₄ abnehmen müsste. Ein weiterer Beweis ist die Bande bei 583 nm, die ebenfalls für das Radikalkation **20**⁺ gefunden wurde und im Verlaufsspektrum nicht an Intensität abnimmt.

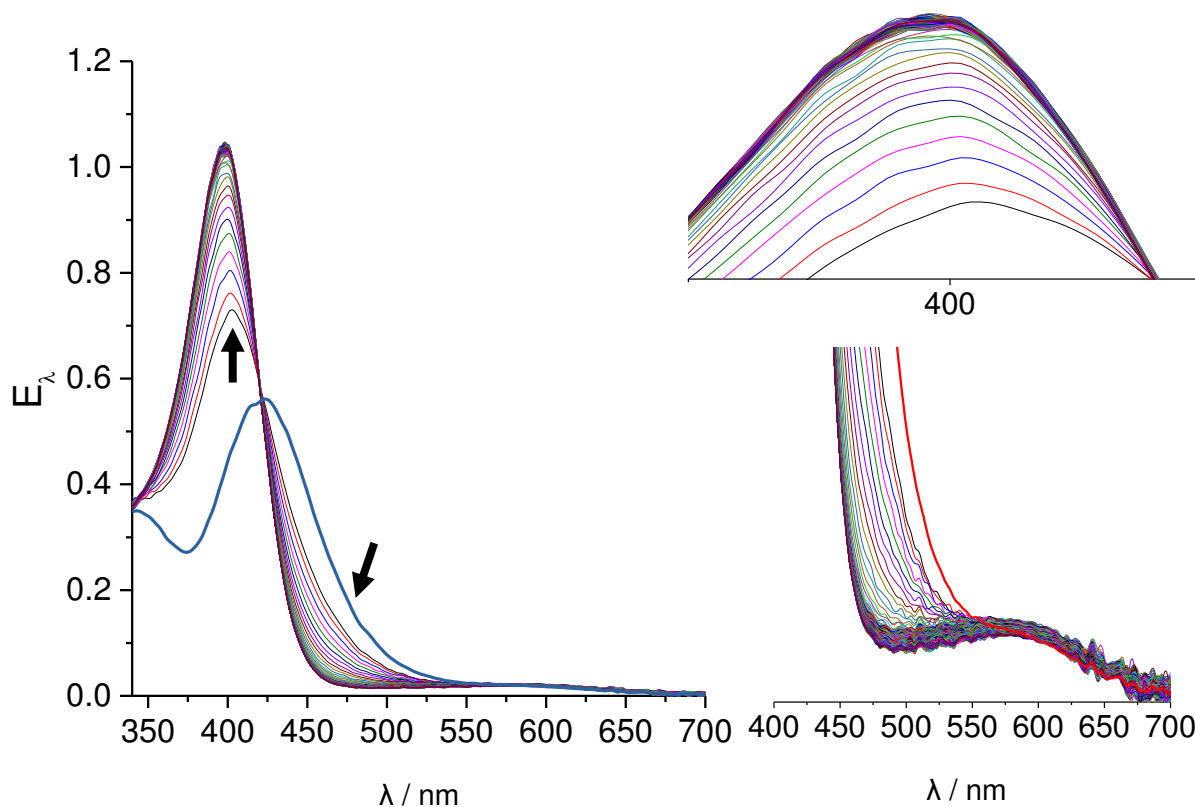


Abbildung 27: UV/vis-Reaktionsspektrum der Umsetzung von **20** mit [Thia]BF₄ in MeCN in einer *stopped-flow* Einheit (blaues Spektrum – **20**, Bunt - Reaktionsverlauf).

Auch im EPR-Spektrum zeigt sich für das Radikal, welches in der Reaktion von **20** mit [Thia]BF₄ gebildet wird, eine außerordentliche Stabilität. Das zeitliche EPR-Verlaufsspektrum bei Raumtemperatur ist rechts in Abbildung 28 gezeigt. Im Unterschied zur beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit bei der Oxidation von **20** mit NOBF₄ und 1-Acetyl-ferroceniumtetrafluoroborat, bei der das Signal bei Raumtemperatur schon nach

wenigen Minuten verschwunden ist, reagiert diese Spezies erst im Verlauf einer Stunde ab. Bei genauerer Betrachtung lassen sich im EPR-Spektrum der gefrorenen CH_2Cl_2 Lösung letztendlich aber abweichende g-Werte finden. Für die Reaktion von **20** mit $[\text{Thia}]\text{BF}_4$ wurden die g-Werte $g_1 = 1.932$, $g_2 = 1.979$ und $g_3 = 2.171$ für das metallzentrierte Radikal gefunden, während für die Oxidationsprodukte mit den Oxidationsmitteln $[\text{FeCp}(\text{CpCOMe})]\text{BF}_4$, NOBF_4 und AgBF_4 die g-Werte $g_1 = 1.946$, $g_2 = 1.984$ und $g_3 = 2.138$ betragen. Vermutlich wird das Radikalkation durch eine sekundäre Wechselwirkung stabilisiert, die jedoch noch weiterer Untersuchung bedarf. Jeder Versuch das Produkt der Reaktion von **20** mit $[\text{Thia}]^+$ durch Kristallisation zu isolieren, führte jedoch auch zur Verbindung **14**- BF_4 .

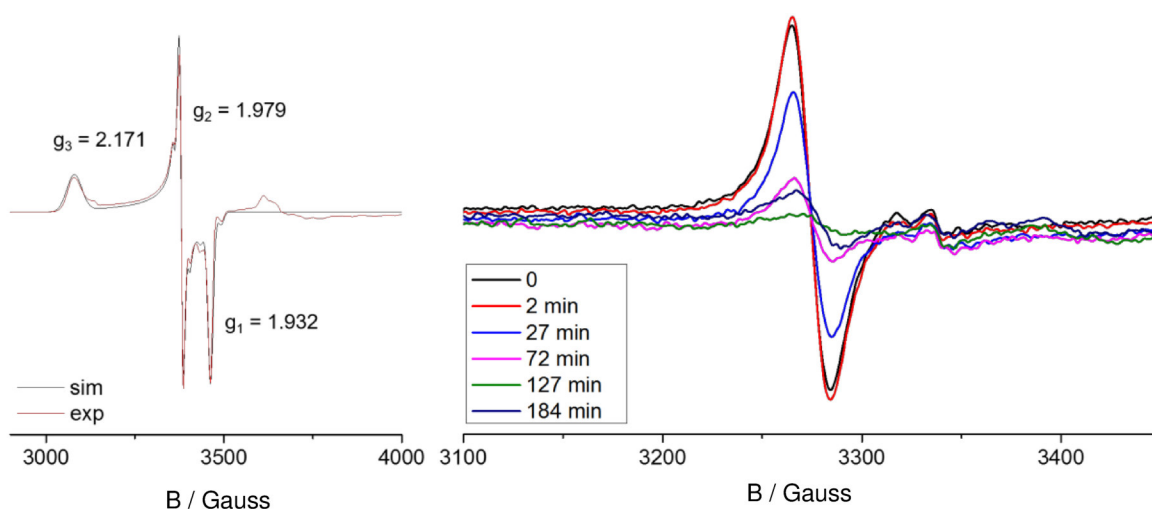


Abbildung 28: Links: EPR-Spektrum der Reaktion von **20** mit $[\text{Thia}]\text{BF}_4$ in gefrorener CH_2Cl_2 Lösung. Rechts: EPR-Verlaufsspektrum der Reaktion von **20** mit $[\text{Thia}]\text{BF}_4$ in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur.

2.5.4 Einfluss der Reste auf Radikalstabilität

Die Substituenten in α -Position des Alkins sollten zum einen Einfluss auf die Stabilität und damit die Lebensdauer des Radikals und zum anderen auch auf die Struktur der Verbindung haben. Die strukturellen Unterschiede wurden bereits in Kapitel 2.4.2 diskutiert. Der Einfluss auf die Radikalstabilität soll im Folgenden näher beleuchtet werden.

Unter den Verbindungen **17** bis **21** zeigen die Verbindungen **17** und **18** mit Phenyl-Substitution den signifikantesten Unterschied zu der bereits diskutierten Verbindung **20** und ihrem Oxidationsverhalten. Dementsprechend kann im Ergebnis einer Oxidation von **17** tatsächlich eine Stickstoffkopplung in einer Richtung im EPR-Spektrum beobachtet werden (Abbildung 29). Die Kopplungskonstante A_N beträgt 45 MHz und liegt deutlich über den Werten von metallgebundenen Aminyl-Radikalen, die in der Regel eine Kopplungskonstante zwischen 15 bis 25 MHz zum N-Atom aufweisen.^[53] Um einen Überblick über die

Spindichtevertielung zu bekommen wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Im Vergleich zu Verbindung **20**⁺ ergab sich für **17**⁺ zwar eine geringere Spindichte am Stickstoffatom mit 46.3% (vgl. **20**⁺ 53.7 %), jedoch gleichzeitig ein geringerer Anteil an Spindichte am Metallzentrum mit 12.6% (vgl. **20**⁺ 29.4%). Dies ist eine Folge der Phenylsubstitution am Stickstoffatom, da die Spindichte zusätzlich über das aromatische System delokalisiert ist (Abbildung 29). Interessanterweise konnte deshalb auch die Rekombination des gebildeten Radikals **17**⁺ mit dem gebildeten NO-Radikal nicht beobachtet werden. So findet sich als einziges Produkt der Oxidation von **17** mit NOBF₄ nur die wasserstoffatomabstrahierte Spezies.

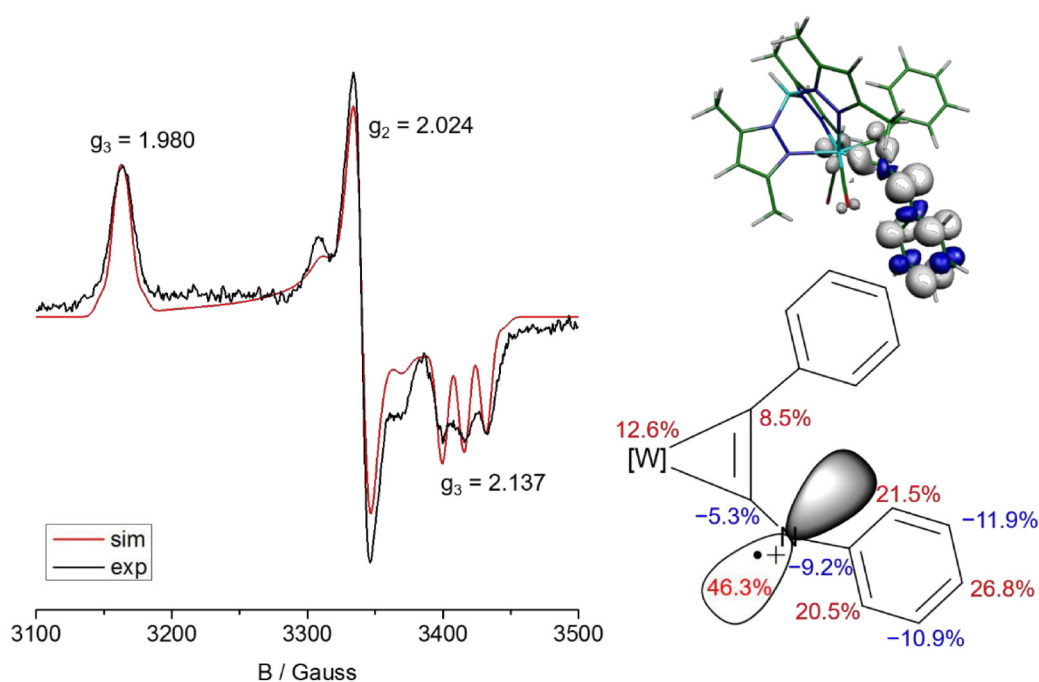


Abbildung 29: Links: EPR-Spektrum von **17**⁺ in gefrorener CH₂Cl₂ Lösung. Rechts: Berechnete Spindichte von **17**⁺.

Für eine IR-spektroskopische Verfolgung der H-Atomabstraktion ist die Beobachtung der NH Schwingung maßgeblich, da die CO-Schwingungen der vergleichbaren Verbindungen **14**-BF₄ und **20**⁺ identisch sind (siehe Kapitel 2.5.3).

Dazu wurden Vorversuche der Verbindung **11**-PF₆ zur zweifelsfreien Lokalisierung der NH-Schwingungen im IR-Spektrum unternommen. In Abbildung 30 ist das IR-Spektrum von **11**-PF₆ in MeCN vor (schwarz) und nach Deuterierung mit D₂O ebenfalls in Acetonitril gezeigt. Die Banden bei 3637 cm⁻¹ und 3551 cm⁻¹ verschwinden nach Ausschütteln mit D₂O. Zur Kontrolle wurde ebenfalls ein NMR-Spektrum aufgenommen und auch hier verschwindet das NH-Signal zweifelsfrei, sodass über *stopped-flow* Experimente Untersuchungen zur

Geschwindigkeit der H-Atomabstraktion und zur Stabilität der Iminylradikale durchgeführt wurden.

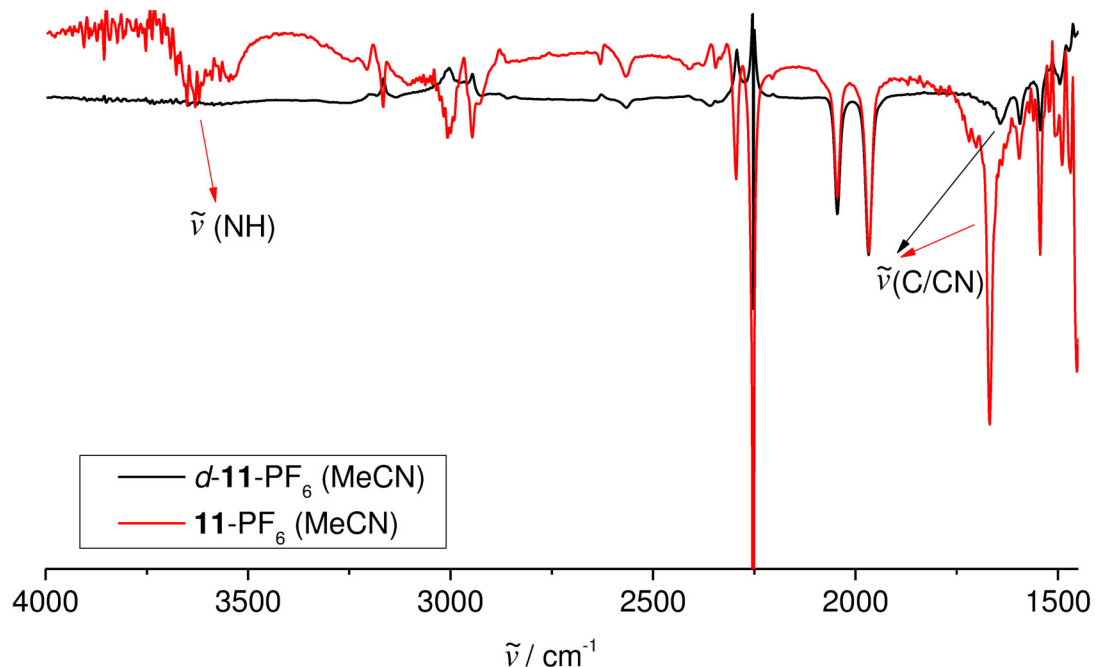


Abbildung 30: IR-Spektrum der Verbindung 11-PF_6 in MeCN und $d\text{-}11\text{-PF}_6$ in MeCN.

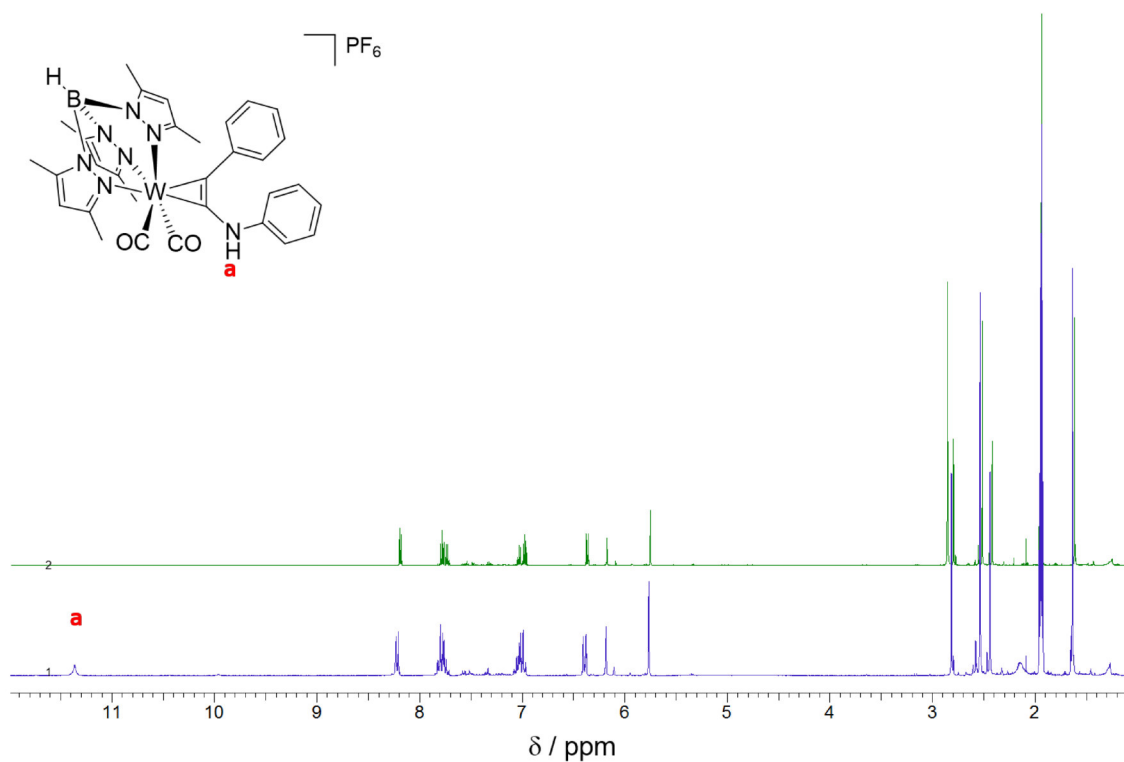
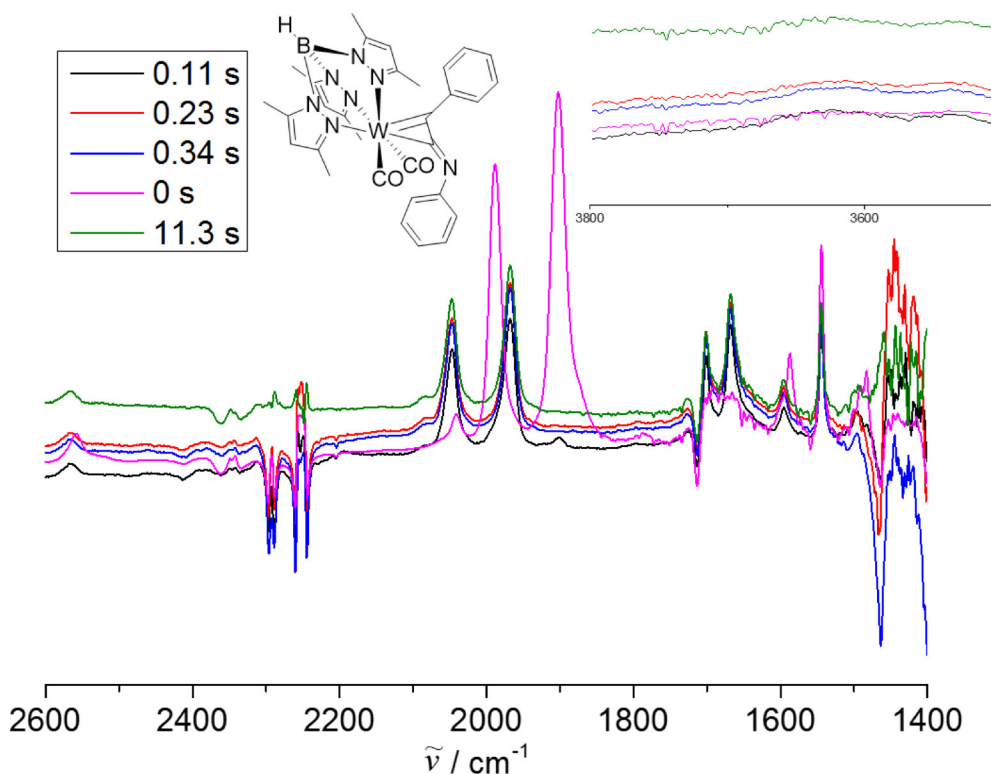


Abbildung 31: ^1H -NMR Spektren der Verbindung 11-PF_6 in $d_3\text{-MeCN}$ vor (blau) und nach Ausschütteln mit D_2O (grün).

In Abbildung 32 ist das Ergebnis der Umsetzung von **17**, **18** und **20** mit $[\text{FeCp}(\text{CpCOMe})]\text{BF}_4$ in Acetonitril gezeigt. Es zeigte sich, dass die Verbindungen **17** und **18** langsamer in Folge der Oxidation reagieren, da in den Spektren nach 0.11 s noch Banden des Edukts zu sehen sind. Im Gegensatz dazu, ist die Oxidation von **20** bereits nach 0.11 s beendet. Es ist ebenfalls ersichtlich, dass im ausschlaggebenden Bereich für die NH-Schwingung über die gesamte Messzeit von 11.3 s kein Signal für alle drei Verbindungen auftritt. Dementsprechend sind die Iminylradikale erstaunlich stabil. Die Datenlage zu Stabilitätsmessungen vergleichbarer organischer Iminylradikale ist äußerst gering. Nichtsdestotrotz gelang es der Arbeitsgruppe um *Newcomb* die Lebensdauer eines organischen Iminylradikals auf etwa 1900 ns zu bestimmen.^[54] Vergleichbare metallstabilisierte Iminylradikale existieren in dieser Form bisher nicht. Dennoch soll das prominente Beispiel aus dem Arbeitskreis um *Grützmacher* nicht unerwähnt bleiben. Ihnen gelang die Isolierung und vollständige Charakterisierung eines kationischen Rhodium-stabilisierten Aminylradikals, welches sie neben EPR-spektroskopischen und rechnerischen Nachweis auch kristallografisch untersuchen konnten. Darüber hinaus eignete sich diese Verbindung, CH Bindungen zu aktivieren.^[55]



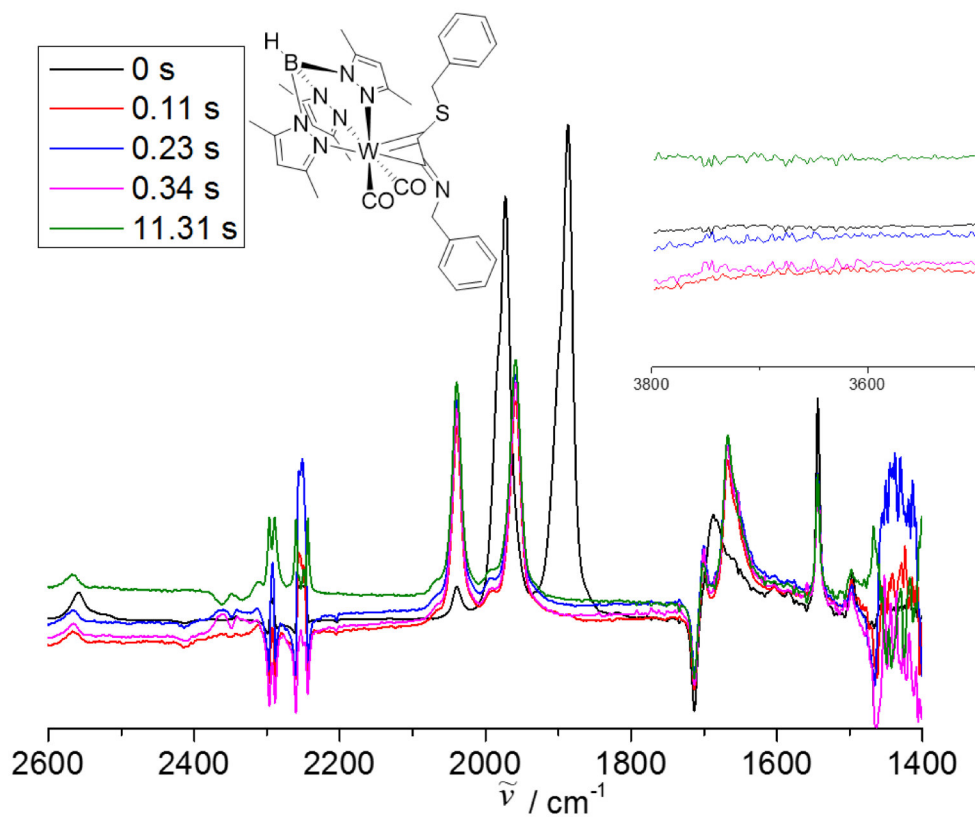
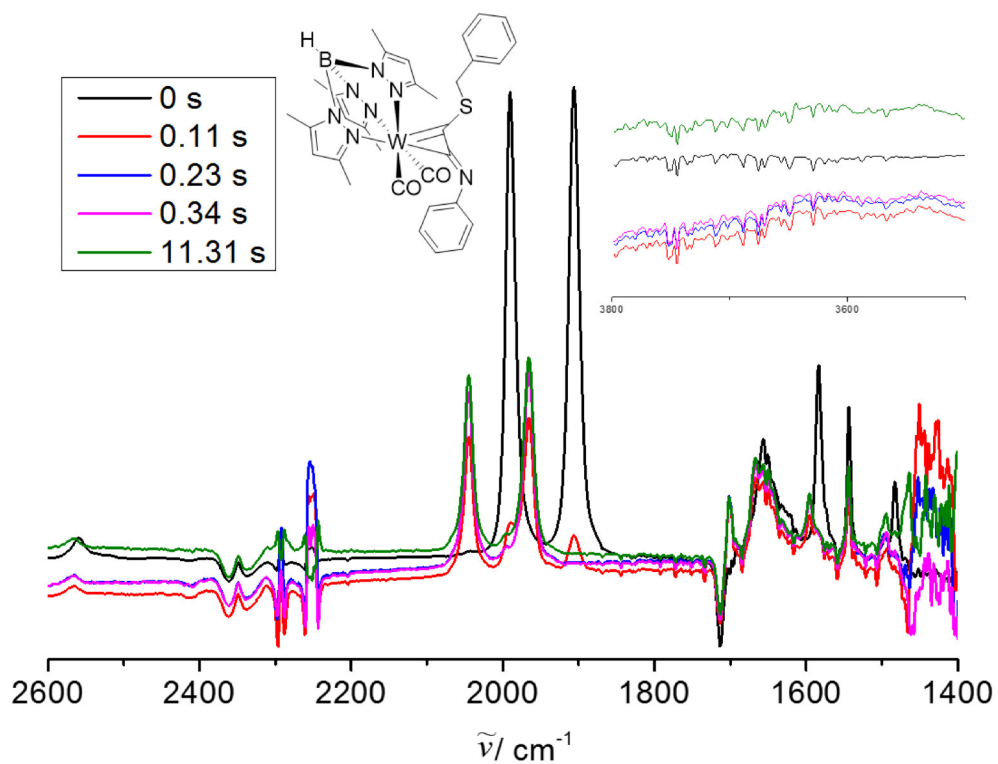


Abbildung 32: Stopped-flow IR-Messungen der Umsetzung von **17**, **18**, und **20** mit 1-Acetylferroceniumtetrafluorborat in Acetonitril bei einer Probenkonzentration von 4 mmol/L bei 0°C.

In diesem Kapitel wurden die Oxidationseigenschaften der Neutralverbindung **17** bis **21** eingehend untersucht. Es stellte sich heraus, dass das irreversible oxidative Signal bei 0.26 der Verbindung **20** ein 1e-Oxidationsschritt ist, bei dem ein metallstabilisiertes Iminylradikal entsteht. Dieses Radikal wurde EPR und IR-spektroskopisch nachgewiesen und ist in der Lage 1-Acetylferrocen radikalisch zu dimerisieren, wobei eine CH-Bindung aktiviert werden muss. Das Radikal hat zwei stabile Isomere hinsichtlich der Rotation um das Alkin, wie über das Experiment in der OTTLE-Zelle gezeigt werden konnte. Darüber hinaus wurde ein positiv stabilisierender Effekt des entstehenden Thianthrens aus der Reaktion von **20** mit [Thia]BF₄ festgestellt, der allerdings noch weiterer Untersuchung bedarf. Aber auch ohne diesen stabilisierenden Effekt sind die Iminylradikale **17**⁺, **18**⁺ und **20**⁺ zumindest über 11 s stabil, wie *stopped-flow* IR-Messungen zeigen konnten. Eine Bestimmung der Reaktionskinetik der Wasserstoffatomabstraktion im Detail steht noch aus.

2.6 Schutzgruppenabspaltung

Die berechneten Grenzorbitale für den Neutralkomplex **20** zeigten eine starke Delokalisation des freien Elektronenpaars am Stickstoff und am Schwefel über das Metall. Aus diesem Grund wurden mit **20** keine Koordinationsversuche durchgeführt, sondern zunächst der Entfernung der Thiol-Schutzgruppe nachgegangen, um zu anionischen Metalla-S,N-Liganden zu gelangen. Die Synthese der Alkine mit verschiedenen Schwefel-Schutzgruppen, die in Kapitel 2.1 vorgestellt wurde, eröffnen nun zum einen die Möglichkeit die TMS-C₂H₄-Schutzgruppe mit Hilfe einer Fluoridquelle abzuspalten und zum anderen die Benzyl-Schutzgruppe reduktiv zu entfernen. In vorhergehenden Publikationen wurden bereits Abspaltungsmechanismen und Nebenreaktionen vorgestellt, die in diesem Kapitel an den Metallkomplexen **20** und **21** diskutiert werden sollen.^[46,56]

2.6.1 Abspaltung der Benzylschutzgruppe

Der publizierte Mechanismus zur Abspaltung der Benzylschutzgruppe am Komplex [Tp'Mo(CO)₂-η²-C,C'-(SBn)₂]PF₆ beschreibt eine Reduktion, bei der im ersten Schritt ein metallzentriertes Radikal gebildet wird, welches EPR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Auf Grund der hohen Delokalisierung der Elektronendichte über den Alkinliganden und somit auch des ungepaarten Elektrons findet die Folgereaktion nicht am Metallzentrum, sondern am Liganden statt. Infolgedessen kann die Benzylschutzgruppe die Verbindung als Benzylradikal verlassen und mit einem zweiten Bn-Radikal rekombinieren.^[46] Im Fall der Verbindung **20** gibt es jedoch auf Grund der unsymmetrischen Substitution am Alkin zwei mögliche Angriffspunkte. Anhand des Zyklovoltammogramms, welches nur ein reduktives Signal bei -2.0 V aufweist, lässt sich keine Unterscheidung treffen, ob die Abspaltung am Stickstoff oder am Schwefel thermodynamisch begünstigt ist. Die Reaktion von **20** mit einem leichten Überschuss an KC₈ bei -40°C in THF führt zur Bildung eines Gemisches zweier Verbindungen. Aus einer gesättigten THF-Lösung konnte erst Verbindung K-**23** und aus einer gesättigten Toluol-Lösung H-**24** isoliert werden (Schema 32, die Bildung von H-**24** wird in Kapitel 2.5.3 diskutiert). Um die Trennung beider Produkte durch Kristallisation zu vereinfachen wurde die Reaktion erneut unter zusätzlicher Verwendung des Kronenethers [18]Krone-6 durchgeführt.

Die Molekülstrukturen beider Verbindungen sind in Abbildung 33 dargestellt. Die Verbindung K-[18]Krone-6-**23** kristallisiert direkt aus einer gesättigten Toluol-Lösung in der Raumgruppe *P*-1 des triklinen Kristallsystems, während K-**23** als Dimer im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2₁/*c* kristallisiert. Ausgewählte Bindungslängen beider Verbindungen sind zum Vergleich in Tabelle 9 gegenübergestellt. Bei Verbindung K-[18]Krone-**23** ist das Kation durch den Kronenether zwar immer noch über die CO-Liganden und den CN-Substituenten koordiniert, aber die Wechselwirkung ist deutlich geringer als in K-**23**. Aus diesem Grund sind die Bindungslängen der beiden Carbonylliganden, aber besonders im Falle des Cyanid-Substituenten des Carbenliganden zum Kaliumkation verlängert. Die leichte Abweichung der W1-C-O-Winkel [170.4(3)°, resp. 171.3(4)°] und des C1-C2-N1 Winkel [174.8(4)°] weisen dennoch auf eine leichte Wechselwirkung des Anions mit K⁺ hin. Nichtsdestotrotz soll zur Strukturdiskussion des Anions nur Verbindung K-[18]Krone-6-**23** genutzt werden. Bei dem Komplexanion **23**⁻ handelt es sich nun mehr um einen W⁰-Komplex. Die Reduktion des Metallzentrums in **20** führt nun zu einem vollständigen Bruch der W-CN Bindung im 19 Valenzelektronenkomplex **20**⁻, der ohnehin längeren W-C-Bindung in **20**, wobei die Abspaltung des Benzylradikals am Stickstoff zu einem stabilen CN-Substituenten führt. Die W1-C1 Bindungslänge von 2.020(4) Å im 18 Valenzelektronenkomplex **23**⁻ liegt zwischen den Werten eines verwandten [Tp'(CO)₂W=CMePh)]⁺ Komplex mit 1.94 Å und dem Komplex [(CO)₅W=CPh₂] mit konventionellem Fischer-Carben-Liganden von 2.14 Å. Der bisher einzige Komplex mit einem Dicyanocarben-Liganden K[Tp'(CO)₂Mo⁰=C(CN)₂] zeigt mit 2.018(3) Å eine sehr ähnliche M-C_{Carben} Bindung wie **23**⁻ und weist auf einen ähnlich hohen Grad an π-Rückbindung hin. Nichtsdestotrotz ist die C1-C2 Bindung mit 1.430(6) Å auffallend länger

im Vergleich zu den C-CN Bindungslängen 1.379 Å und 1.394 Å im oben genannten Mo⁰-Komplex.^[57]

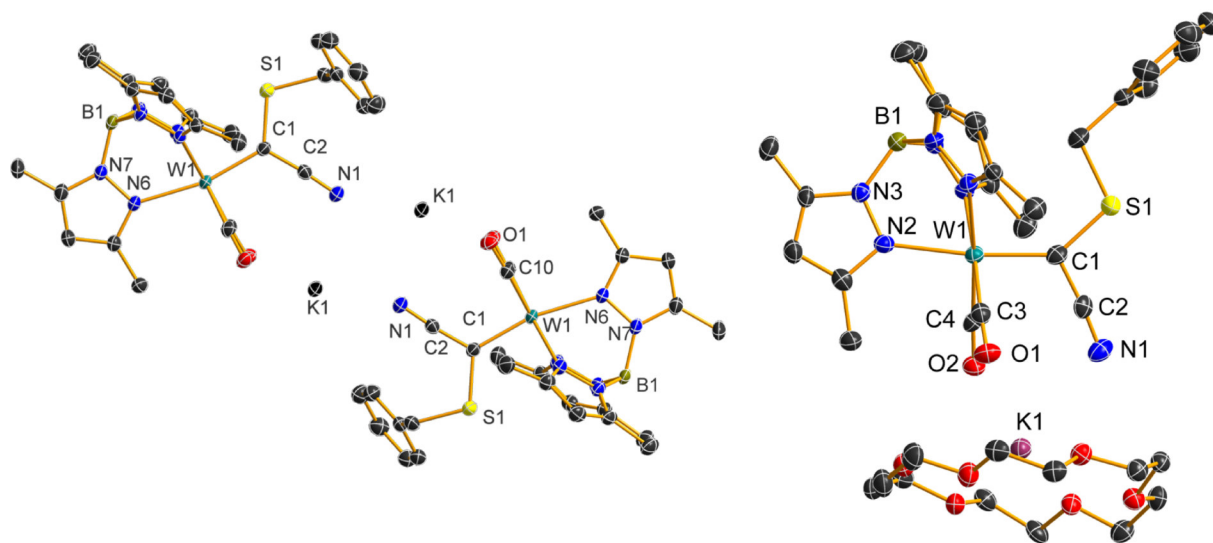


Abbildung 33: Molekülstrukturen der Verbindung K-**23** und K-[18]Krone-6-**23** im Kristall. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindungen K-**23**, und K-[18]Krone-6-**23**.

Bindungslängen [Å] und -winkel [°]	K- 23	K-[18]Krone-6- 23
W1-C1	2.019(2)	2.020(4)
C1-C2	1.416(3)	1.430(6)
C2-N1	1.163(3)	1.153(5)
C1-S1	1.761(2)	1.789(5)
W1-C(O)	1.931(2)	1.929(4)
W1-C(O)	1.939(2)	1.935(4)
N1-K1	2.928(2)	3.212(4)
O-K1	2.8837(19)	3.070(3)
O-K1	2.8055(17)	2.840(3)
C1-C2-N1	175.7(2)	174.8(5)
W1-C-O	170.0(2)	170.4(4)
W1-C-O	172.06(19)	171.3(3)

Der Unterschied in der elektronischen Struktur zwischen $\mathbf{23}^-$ und dem Dicyano-Derivat ist ebenfalls in den unterschiedlich chemischen Verschiebungen für die Carben-C-Atome verdeutlicht. Während man für $[\text{Tp}'(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{C}(\text{CN})_2]^-$ eine chemische Verschiebung von 167.8 ppm findet, tritt das C-Atom für $\mathbf{23}^-$ entschirmt bei 198.9 ppm in Resonanz (Abbildung 34).^[57]

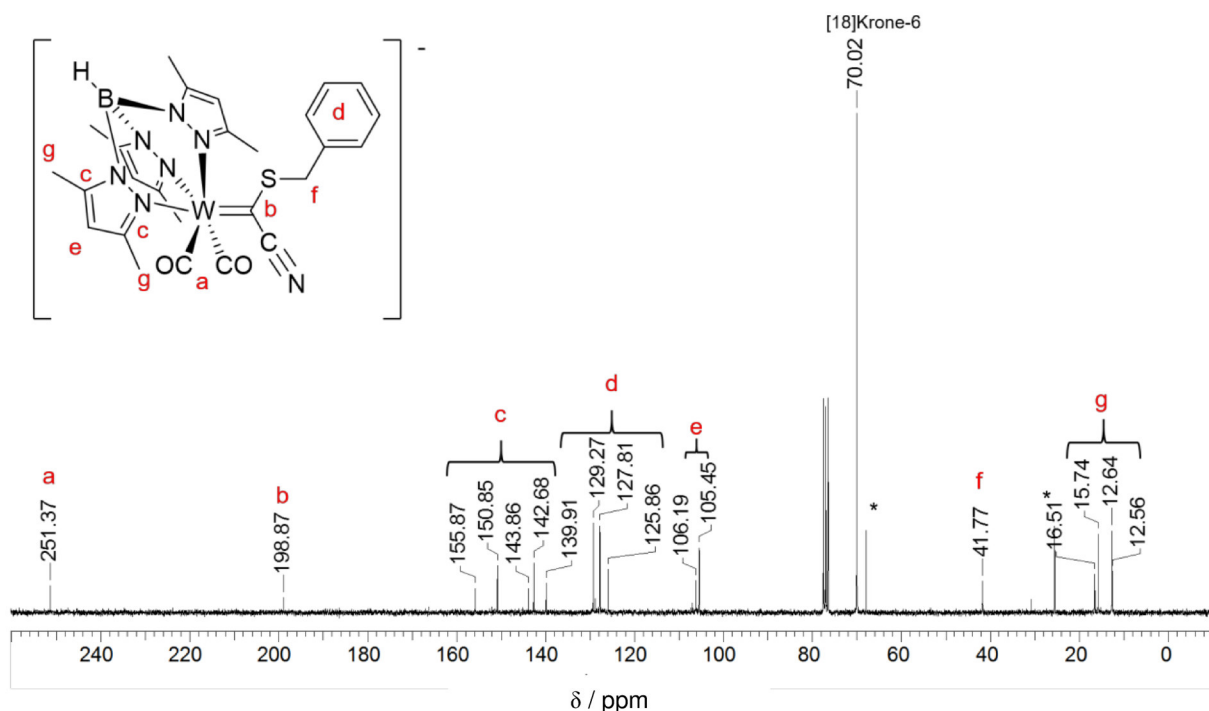


Abbildung 34: ^{13}C NMR-Spektrum der Verbindung K-[18]Krone-6- $\mathbf{23}$ in CDCl_3 .

Des Weiteren finden sich die CO-Streckschwingungen für $[\text{Tp}'(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{C}(\text{CN})_2]$ bei 1877 cm^{-1} und 1756 cm^{-1} und indizieren diesen Komplex damit als elektronenreicher als $\mathbf{23}^-$, dessen Carbonylliganden bei $1855/1742\text{ cm}^{-1}$ und $1838/1723\text{ cm}^{-1}$ in Resonanz treten (Abbildung 35). Offensichtlich überwiegt im Komplex $[\text{Tp}'(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{C}(\text{CN})_2]$ ein positiver mesomerer Effekt als ein elektronenziehender der Cyanido-Gruppen. Der doppelte Bandensatz im IR-Spektrum ist auf eine Dynamik des Liganden zurückzuführen, wobei der Cyanid-Substituent entweder in *syn* oder *anti* Position zu den Carbonylliganden steht, dessen Rotationsbarriere liegt so niedrig, dass diese im NMR nicht erfasst werden kann.^[57]

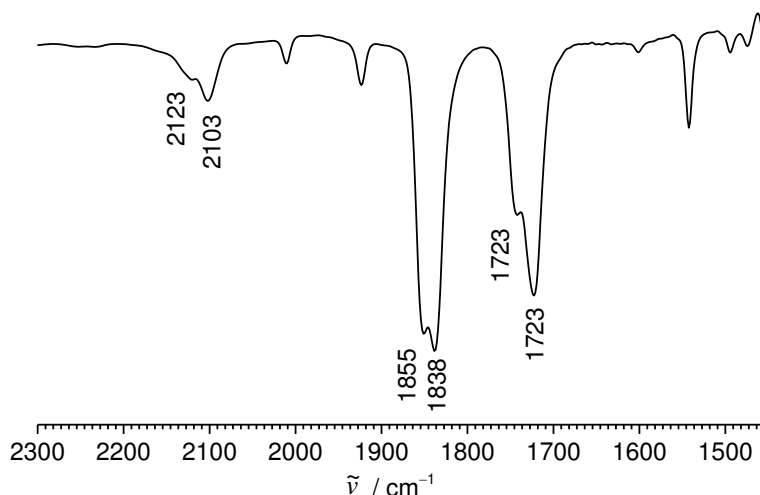
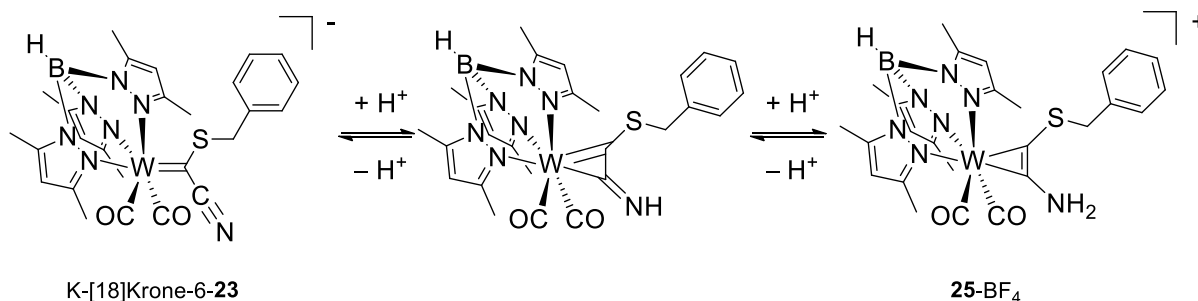


Abbildung 35: IR-Spektrum von K-[18]Krone-6-**23** in THF.

2.6.2 Synthese eines sekundären Aminkomplexes

Es stellte sich in der Folge die Frage, ob die reduktive Entfernung der N-Benzylschutzgruppe in **20** insofern reversibel ist, als dass eine Überführung der Verbindung K-**23** zurück zu einem Alkinkomplex mit Aminsubstitution erreicht werden kann. Dazu wurde Verbindung K[18]Krone-6-**23** sukzessiv mit HBF₄/Et₂O in CH₂Cl₂ umgesetzt (siehe Schema 33).



Schema 33: Schematische Darstellung der Umsetzung von K-[18]Krone-6-**23** mit HBF₄ und reversible Reaktion von **25-BF₄** mit KH.

Die Reaktion von K-[18]Krone-6-**23** mit einem Äquivalent HBF₄/Et₂O führt im IR-Reaktionsspektrum zu einer sukzessiven Verschiebung der CO Resonanzen im ersten Schritt zu 2010 cm⁻¹/1924 cm⁻¹ und 2034 cm⁻¹/1953 cm⁻¹ und bei der Zugabe von zwei Äquivalenten HBF₄/Et₂O zur nahezu vollständigen Umsetzung zu Produkt **25-BF₄** mit den Wellenzahlen 2034 cm⁻¹ und 1953 cm⁻¹, die mit den Wellenzahlen der vergleichbaren Verbindung **14-PF₆** (2039/1952 cm⁻¹) nahezu übereinstimmen (Abbildung 36). Die Isolierung des neutralen Zwischenproduktes, welches vermutlich die Wellenzahlen 2010 cm⁻¹ und 1924 cm⁻¹ aufweist, ist bisher noch nicht gelungen. Es handelt sich hierbei um eine intramolekulare,

protonengekoppelte Oxidation (PCET – proton coupled electron transfer), bei der die Oxidationsstufe des Wolfram von 0 auf +2 steigt.

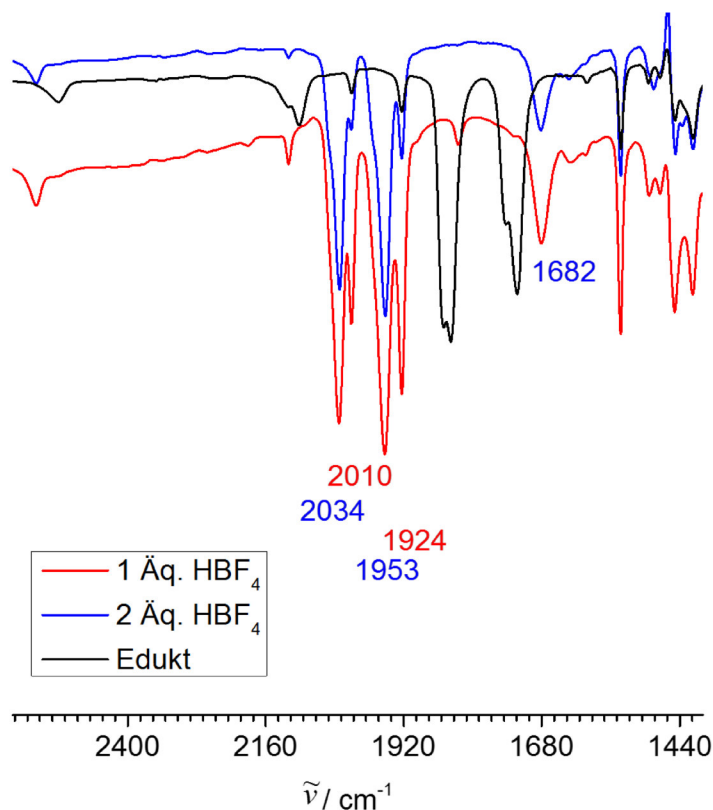


Abbildung 36: IR-Reaktionsspektrum der sukzessiven Umsetzung von K-[18]Krone-6-**22** mit $\text{HBF}_4/\text{Et}_2\text{O}$ in CH_2Cl_2 .

Durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Dichlormethan-Lösung des Produktes können grüne Einkristalle der Verbindung **25**- BF_4 erhalten werden. Das Ergebnis der Röntgenkristallstrukturanalyse ist in Abbildung 37 gezeigt. Wie schon bei den IR Carbonylresonanzen sind auch die Strukturparameter von **25**- BF_4 denen der Verbindung **14**- PF_6 sehr ähnlich. Die C1-C2 Bindungslänge entspricht mit 1.350(3) Å der Länge der Länge von **14**- PF_6 mit 1.355(3) Å innerhalb der Fehlergrenzen, womit auch dieses Alkin als $4e^-$ -Donor betrachtet werden kann. Die C1-N1 Bindungslänge weist mit 1.316(4) Å erneut Doppelbindungscharakter auf und ist nahezu identisch mit der C-N Bindungslänge von **14**- PF_6 mit 1.306(3) Å. Die Struktur **25**- BF_4 ist die erste stabile Verbindung mit primärer Aminsubstitution in α -Stellung eines Alkinliganden.

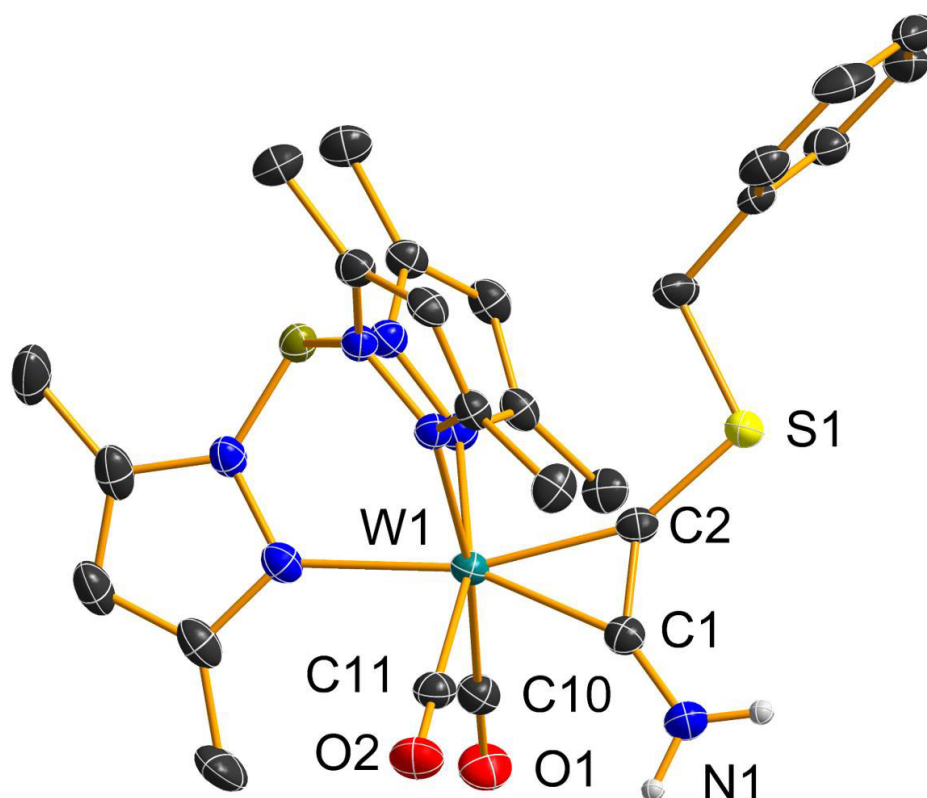
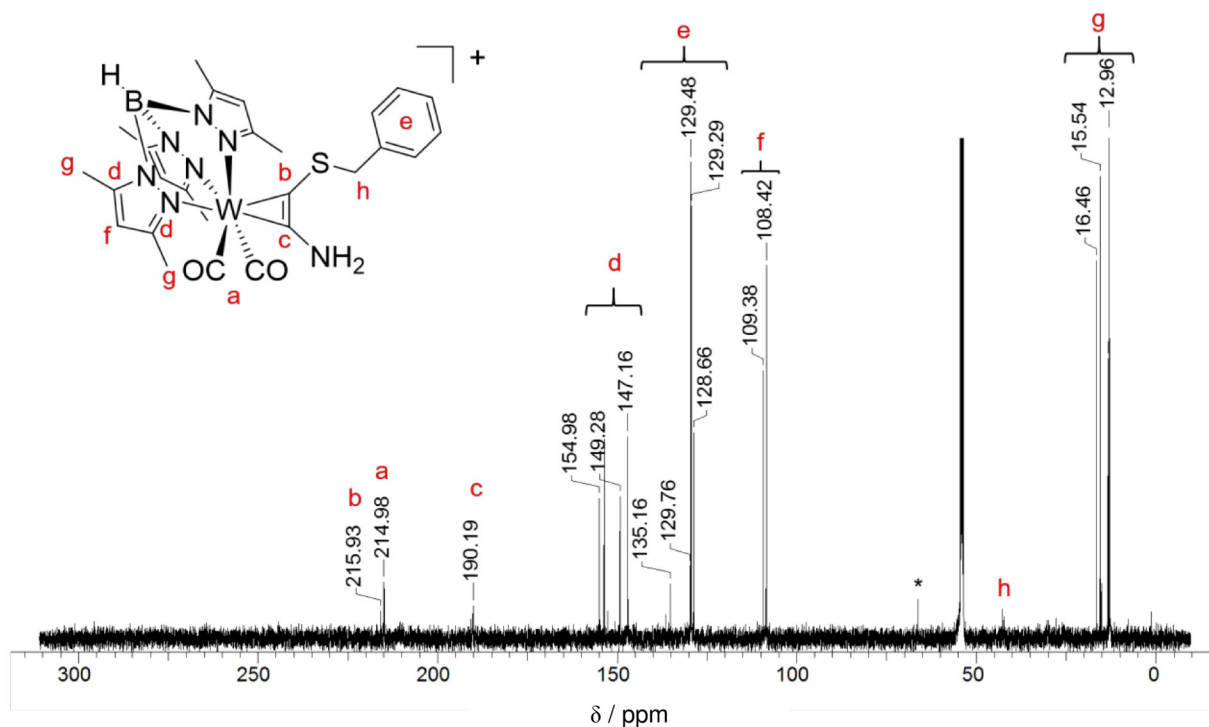


Abbildung 37: Molekülstruktur der Verbindung **25**-BF₄ im Kristall. Die Wasserstoffatome und das Gegenion sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel: W1-C1 2.054(3), W1-C2 2.019(3), C1-C2 1.350(3), C1-N1 1.316(4), C2-S1 1.678(3), C1-C2-S1 134.1(2), C2-C1-N1 140.1(3).

Im ¹H NMR-Spektrum der Verbindung bei Raumtemperatur finden sich zwei Konformere hinsichtlich der Alkinrotation anhand zwei unterschiedlicher chemischer Verschiebungen bei 8.79 ppm und 7.84 ppm für die NH₂-Protonen und bei 4.85 ppm und 3.55 ppm für die Methylenprotonen der Benzylgruppe. Im ¹³C-NMR-Spektrum findet sich lediglich ein Isomer auf Grund der geringen Konzentration des zweiten Rotationsisomers (

Abbildung **38**). Das C_{sp}N Signal findet sich leicht entschirmt bei einer Verschiebung von 190.2 ppm im Vergleich zu 184.8 ppm für 14-PF₆.



Als ein alternativer Zugang zu **25**⁺ wurde die direkte Substitution des Bromo-Liganden in **7**-PF₆ durch Ammoniak untersucht. Dazu wurde eine mit Argon gesättigte wässrige Ammoniumchlorid Lösung zu Natriumhydroxid getropft. Der entstandene Gasstrom wurde über einen KOH und einen P₄O₁₀ Trockenturm in eine CH₂Cl₂ Lösung von **7**-PF₆ geleitet. In Abbildung 39 ist das Produktspektrum der Reaktion gezeigt, bei der nur eine Resonanz im Carbonylbereich bei 1934 cm⁻¹ detektiert werden kann. Offensichtlich wird im Zuge dieser Reaktion keine Substitution am Alkin sondern ein CO-Ligand gegen einen NH₃-Liganden substituiert.

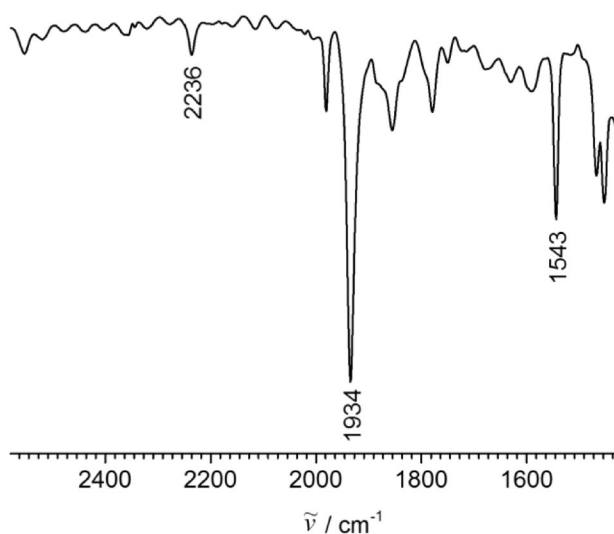
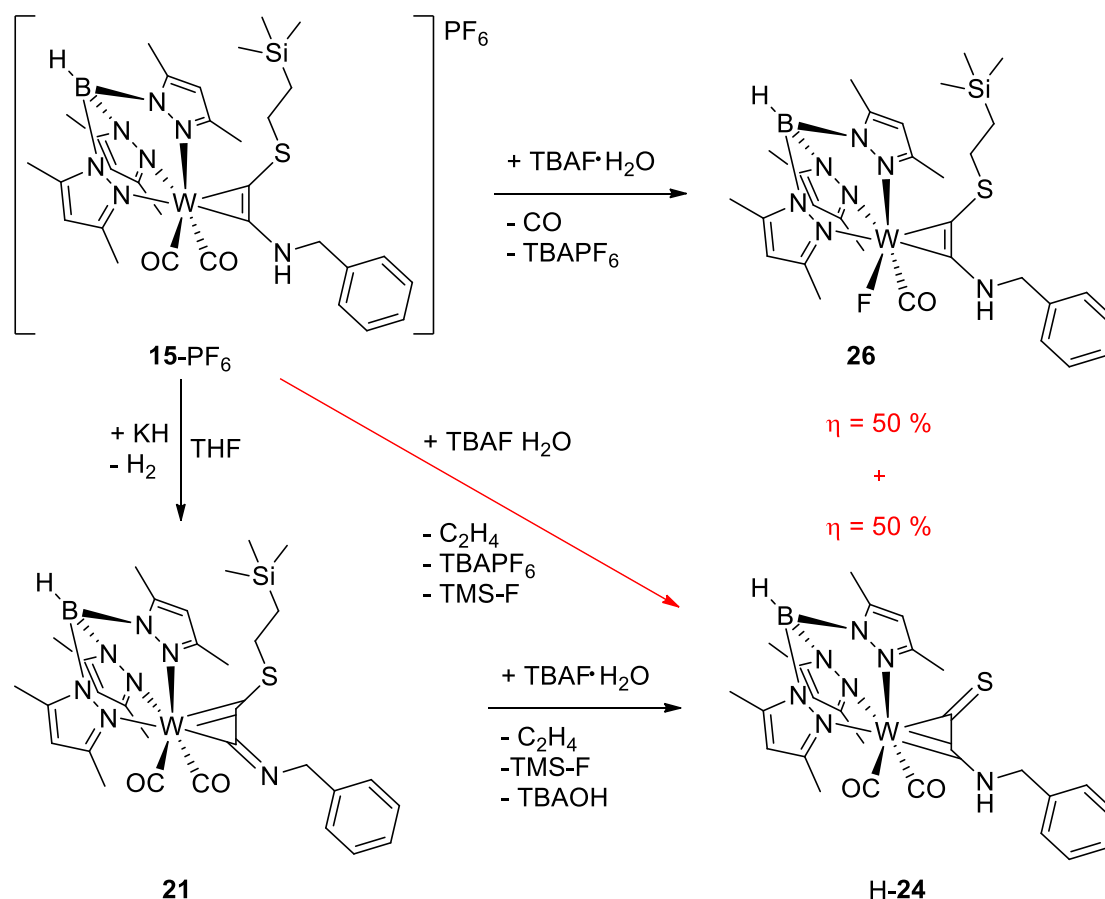


Abbildung 39: IR-Reaktionsspektrum der Umsetzung von **7**-PF₆ mit NH₃ (g) in CH₂Cl₂.

2.6.3 Abspaltung der TMS-C₂H₄ Schutzgruppe

Die Entfernung der TMS-C₂H₄-Schutzgruppe am Schwefel ist grundsätzlich ausgehend von der kationischen Verbindung **15**-PF₆ und der Neutralverbindung **21** realisierbar (Schema 34). Die direkte Umsetzung von **15**-PF₆ mit Tetrabutylammoniumfluorid-Monohydrat erscheint im ersten Moment effizienter, weil das Zwischenprodukt **21** nicht isoliert werden muss.

**Schema 34:** Reaktionsschema der Umsetzung von **15**-PF₆ mit TBAF·H₂O, bzw. **21** mit TBAF·H₂O.

Die eindeutige Darstellung der Verbindung **H-24** aus Verbindung **15**-PF₆ erwies sich als problematisch. Abbildung 40 zeigt das aufgenommene IR-Spektrum der Reaktion von **15**-PF₆ mit einem Äquivalent TBAF·H₂O in THF nach 60 Minuten im CO Bereich. Die Eduktbanden (schwarz) verschieben sich in den niedrigeren Wellenzahlenbereich (rot). Nach fraktionierter Kristallisation können die drei Banden in zwei Bandensätze im Verhältnis 1:1 aufgeteilt werden. Bei der Reaktion entsteht ein Produkt mit zwei Carbonylschwingungen bei 1986 cm⁻¹ und 1906 cm⁻¹ und ein weiteres mit nur einem verbliebenden Carbonylliganden. Die CO-Schwingung tritt bei einer Wellenzahlverschiebung von 1886 cm⁻¹ in Resonanz, was auf die Substitution eines CO-Liganden durch Fluorid unter Bildung des Neutralkomplexes **26**

schließen lässt. Begünstigt wird dieser Reaktionsverlauf durch den kationische Charakter des Komplexes und der daraus resultierenden schwachen π -Rückbindung und geringeren Bindungsordnung der W–CO-Bindung. Ähnliche Beobachtungen wurden schon in einer vorhergehenden Publikation beschrieben.^[58]

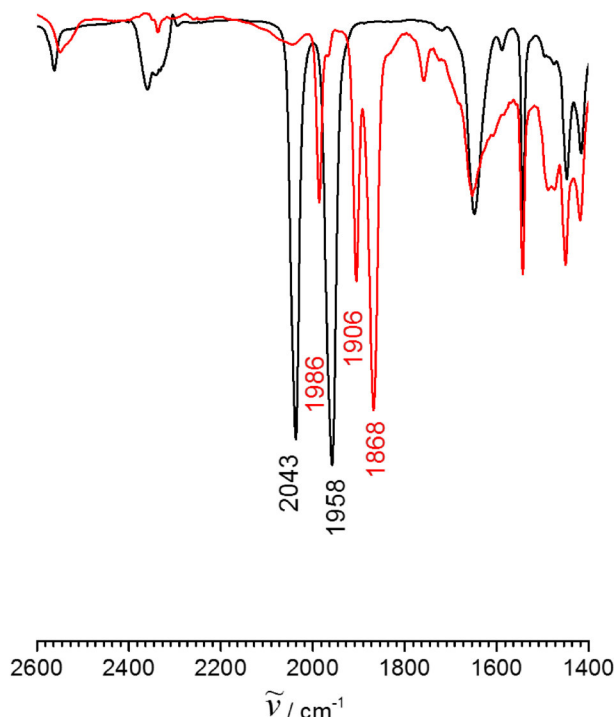


Abbildung 40: IR-Spektrum von **15**-PF₆ (schwarz) und IR-Reaktionsspektrum von der Umsetzung von **15**-PF₆ mit einem Äquivalent TBAF·H₂O (rot) in THF.

Im Gegensatz zu den Acetylendithioether-Systemen [Tp'W(CO)₂-η²-C,C'-(SR)CC(SR')]PF₆ (R=R'=TMS-C₂H₄, Bn) können die Verbindungen **11**-PF₆ bis **15**-PF₆ in hohen Ausbeuten durch Deprotonierung in die korrespondierenden Neutralverbindungen überführt werden (siehe Kapitel 2.4.2). Die erhöhte Elektronendichte im Metallzentrum bewirkt eine höhere π -Rückbindung zum CO-Liganden, wodurch die W–CO-Bindung stabilisiert wird und der Carbonylligand sich letztendlich schwerer substituieren lässt. Versetzt man Verbindung **21** mit einem Äquivalent Tetrabutylammoniumfluorid-Monohydrat in THF bei Raumtemperatur erfolgt eine vollständige Umsetzung zur Verbindung H-**24** begleitet von einem Farbumschlag von braun zu rot. Darüber hinaus zeigt das IR-Reaktionsspektrum eine vollständige Umsetzung zum Produkt an. Durch die Entfernung der TMS-C₂H₄-Schutzgruppe entsteht als Intermediat formal der anionische Komplex **24**[−], der jedoch nun so basisch ist, dass das Kristallwasser des TBAF·H₂O als Protonenquelle fungiert und Verbindung **24**[−] in Verbindung H-**24** überführt wird. Die Abtrennung des entstehenden Tetrabutylammoniumhydroxids erfolgt über eine fraktionierte Kristallisation in der Kälte, bei der das Produkt in Lösung

verbleibt. Nach Filtration und erneuter Kristallisation aus Toluol kann das Produkt in Form roter Kristalle in guten Ausbeuten isoliert werden. Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung, dargestellt in Abbildung 41, weist wiederum auf die Existenz zweier Isomere der Verbindung in Lösung hin. Schon in vorhergehenden Untersuchungen konnten zwei Rotationsisomere der vergleichbaren Neutralverbindung $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2\text{-}\eta^2\text{-C,C'}\text{-(SBn)CC(S)}]$ nachgewiesen werden. Die Integrale der ^1H NMR Signale der Verbindung H-**24** der Isomere A und B stehen in einem Verhältnis von 2:3. Im Festkörper findet sich lediglich das Isomer B (siehe unten). Die Zuordnung der Signale erfolgte auf Grundlage der bereits bekannten chemischen Verschiebungen für die Vergleichsverbindung. So kann das Duplett Signal der Methylenprotonen der Benzylgruppe bei 4.12 ppm dem Isomer B zugeordnet, wohingegen das Signal des Isomers A bei 5.33 ppm gefunden werden kann. Die Hochfeldverschiebung des Signals für Isomer B wird der Wirkung des Anisotropiekegels der Pyrazolyllringe des Tp' Liganden zugeordnet. Die vergleichsweise hohe chemische Verschiebung der Methylenprotonen der Benzylgruppe Protonen des Isomers A (5.33 ppm) wird durch die Wechselwirkung mit den CO Liganden verursacht. Letztendlich handelt es sich hier um zwei entgegengesetzte Anisotropieeffekte.^[59]

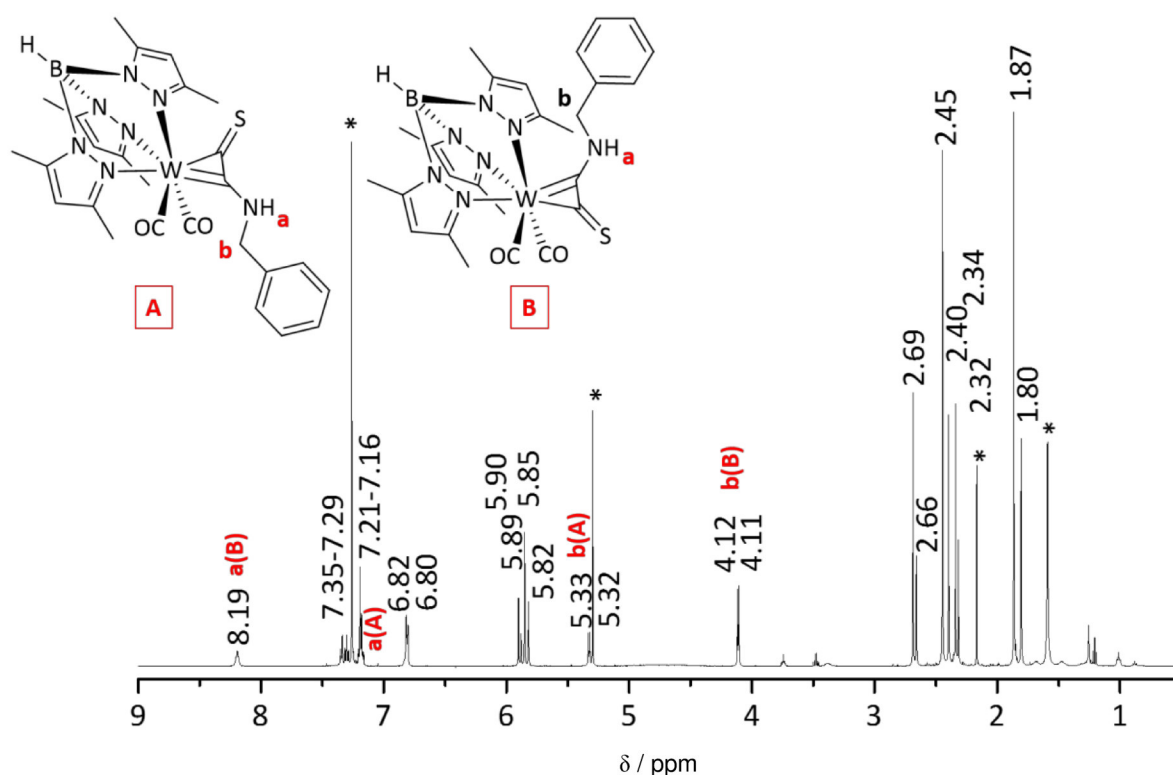


Abbildung 41: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung H-**24** in CDCl_3 bei 300 MHz und 298 K.

Zum Vergleich sind die IR-Spektren der Verbindungen **15**- PF_6 , **21** und H-**24** in Abbildung 42: gezeigt. Im Zuge der Abspaltung der Schutzgruppe wird die Stickstofffunktion erneut

protoniert. Die Oxidationsstufen des Metalls ändert sich auf Grund dessen nicht, weswegen sich die CO Resonanzen im Vergleich zu **21** nur marginal ändern ($\Delta\tilde{\nu} \approx 23.5 \text{ cm}^{-1}$). Die Valenzschwingung der gekoppelten $\text{C}_{\text{sp}}=\text{C}_{\text{sp}}=\text{N}$ -Schwingung verschiebt sich nun jedoch signifikant zu kleineren Wellenzahlen. Dazu sind in Abbildung 43 die Bindungslängen der Verbindungen **15-PF₆**, **21** und H-**24** im Vergleich gezeigt.

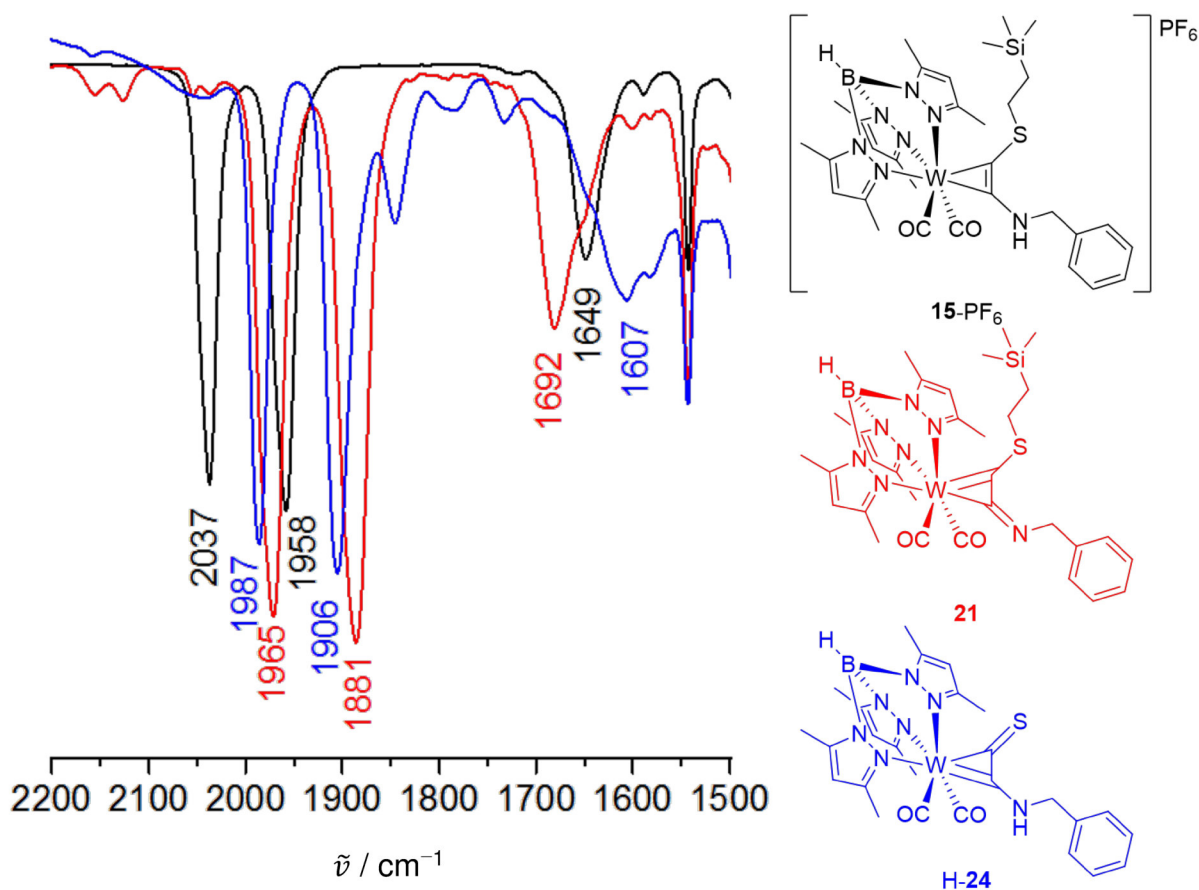


Abbildung 42: IR-Spektren der Verbindungen **15-PF₆** (schwarz, CH_2Cl_2), **21** (rot, THF), und H-**24** (blau, THF).

Die CN-Bindungslänge verkürzt sich in Folge der Deprotonierung von $1.311(2) \text{ \AA}$ auf $1.277(4) \text{ \AA}$. Der Doppelbindungscharakter steigt somit an. In Folge der Schutzgruppenabspaltung und Reprotonierung der Imingruppe verlängert sich die C-N-Bindung auf $1.316(6) \text{ \AA}$, also zurück zu einer C-N-Einfachbindung mit partiellem Doppelbindungscharakter. Die W-CN Bindung hingegen wird in Folge der Deprotonierung zunächst länger um 0.166 \AA von $2.027(2) \text{ \AA}$ auf $2.194(3) \text{ \AA}$, geht dann aber durch die Reprotonierung der Aminfunktion nicht auf den Ursprungswert zurück, sondern bleibt leicht verlängert mit $2.090(4) \text{ \AA}$. Die W-CS-Bindung hingegen verkürzt sich von **15-PF₆** von $2.058(2) \text{ \AA}$ auf $2.014(3) \text{ \AA}$ und verlängert sich anschließend wieder marginal von **21** zu H-**24**.

auf 2.024(4) Å, weshalb der Schwefelfunktion ein nicht unerheblicher Thiolat-Charakter zugeschrieben werden kann.

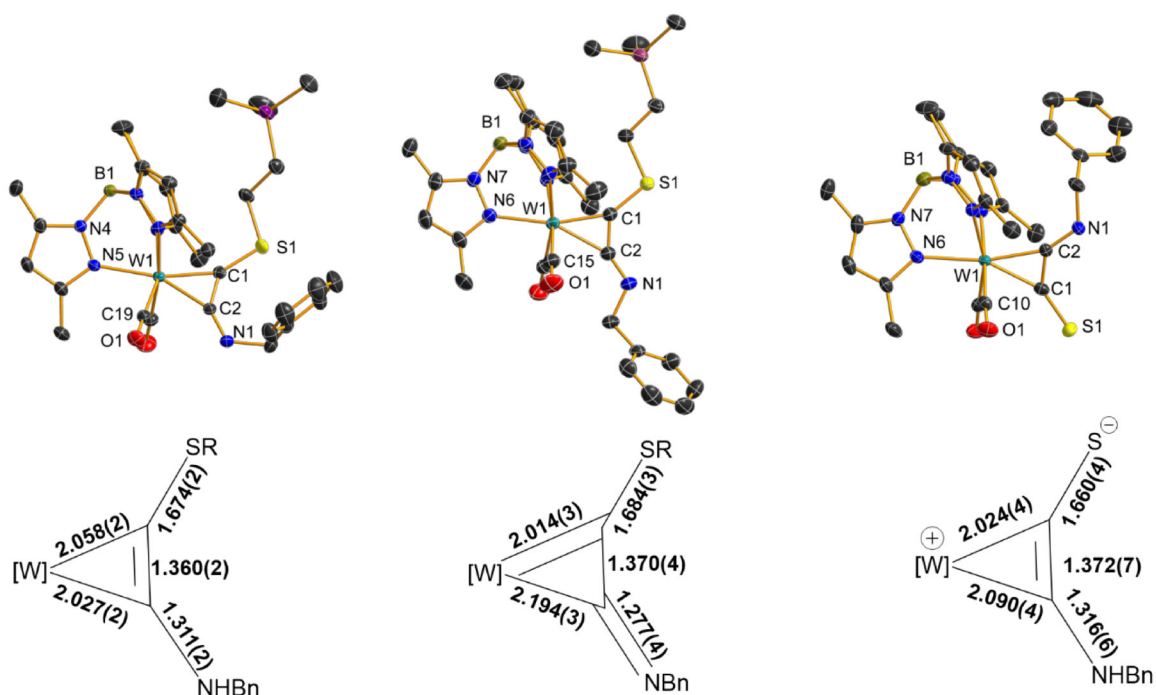


Abbildung 43: Vergleich der Bindungslängen der Verbindungen **15**-PF₆, **21** und H-**24** in Å.

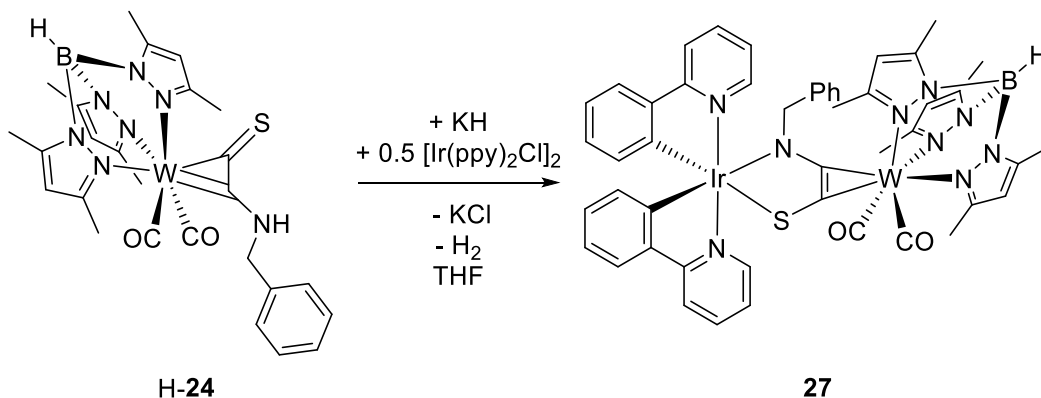
Der Versuch, H-**21** mit Hilfe von *n*-BuLi zu deprotonieren, endete in einem komplizierten Produktgemisch. Bei der Reaktion von H-**21** mit KH trat ein augenscheinlicher Farbumschlag auf. Die CO Banden des Reaktionsgemisches wiesen im IR-Spektrum jedoch keine Bandenverschiebung auf. Die anionische Verbindung **21**[−] konnte in Substanz nicht isoliert werden.

2.7 Polynukleare Komplexe

Im vorangegangenen Kapitel wurden die verschiedenen Abspaltungsreaktionen und ihre Nebenreaktionen diskutiert. Die Verbindung H-**24** eignet sich auf Grund des anionischen Charakters der Thiolatofunktion und des CH-aciden Protons der Aminfunktion als neuer Ligand für die Synthese polynuklearer Komplexe, die in diesem Kapitel vorgestellt werden sollen. Darüber hinaus sollen die elektronischen Eigenschaften dieser Verbindungen näher erläutert werden.

2.7.1 Synthese eines $[Tp'W(CO)_2-\eta^2-C,C'-C_2(S)(NBn)-\kappa^2-S,N-Ir(bipy)_2]$ Komplexes

Obwohl die Deprotonierungsversuche der Verbindung H-**24** nicht zur Isolierung des gewünschten anionischen Komplexes geführt haben, konnten polynukleare Komplexe synthetisiert werden. Dazu wurde ein Äquivalent der Verbindung H-**24** in THF mit einer äquimolaren Menge an KH versetzt und nach wenigen Minuten direkt mit 0.5 Äquivalenten des Dimers $[Ir(ppy)_2Cl]_2$ versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 16 Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei ein allmählicher Farbumschlag von rot zu einem kräftigen orange und eine CO Bandenverschiebung von $1987/1906\text{ cm}^{-1}$ zu $1965/1881\text{ cm}^{-1}$ auftrat.



Schema 35: Schematische Darstellung der Reaktion von H-**24** mit KH und $[Ir(ppy)_2Cl]_2$ zu **27**.

Nach säulenchromatografischer Aufreinigung konnte die Verbindung **27** analysenrein erhalten werden. Einkristalle der Verbindung konnten aus einer mit *n*-Hexan überschichteten Dichlormethan Lösung des Produktes gewonnen werden. Die Auswertung der Röntgenkristallstrukturanalyse ist in Abbildung 44 gezeigt. Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe $P2_1/n$ mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Unter Beibehaltung der *side-on* Koordination des Alkinliganden koordinieren die α -Donorsubstituenten über einen κ^2-S,N Modus an das Iridiumzentrum, wobei ein fast planarer Chelatring gebildet wird, in dem die Ebenen W1–C1–C2 und S1–N1–Ir1 in einem Winkel von $10.51(26)^\circ$ zueinander stehen. Interessanterweise ändert sich die C2–N1

Bindungslänge mit 1.323(7) Å im Gegensatz zu Verbindung H-24 mit 1.316(5) Å nicht. Zusätzlich gibt es eine nicht signifikante Verlängerung der C1–S1 Bindung von 1.660(4) Å auf 1.679(6) Å und die C1–C2 Bindung von 1.372(5) Å auf 1.398(8) Å. Sowohl die Ir1–N1 Bindung mit 2.208(4) Å, als auch die Ir1–S1 Bindung 2.495(1) Å sind relativ lang im Vergleich zu literaturbekannten Iridiumamid-, bzw. Iridiumthiolatokomplexen, bei denen der mittlere Abstand 2.16 Å und 2.45 Å beträgt.^[60] Der entstandene W1–Ir1 Abstand beträgt 4.899(7) Å. Der Komplex ist an Luft stabil.

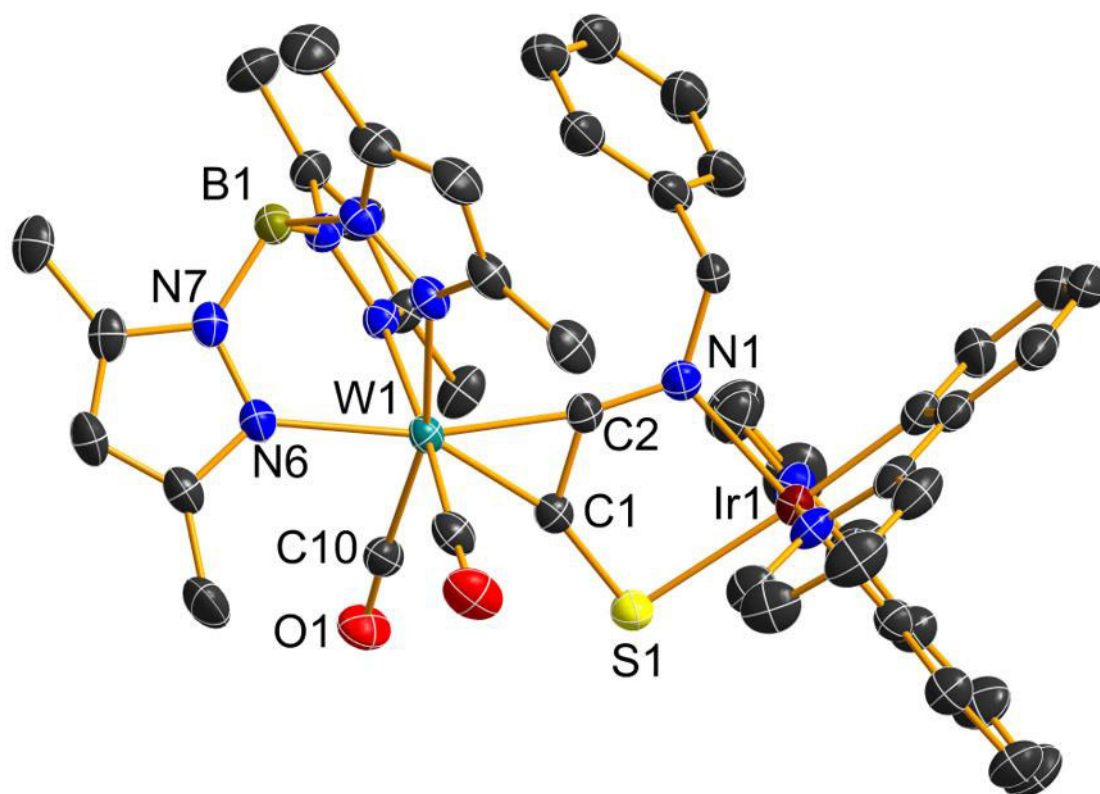


Abbildung 44: Molekülstruktur der Verbindung 27. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte-Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: W1–C1 2.053(6), W1–C2 2.077(6), C1–C1 1.398(8), C1–S1 1.679(6), C2–N1 1.323(7), Ir1–N1 2.213(5), Ir1–S1 2.5000(16), Ir1–W1 4.899(7), C1–C2–N1 122.1(5), C2–C1–S1 126.4(5), S1–Ir1–N1 82.32(13), Ir1–S1–C1 94.0(2), Ir1–N1–C2 114.3(4).

Der Komplex $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ zeigt Photolumineszenz, weshalb ein Fluoreszenzspektrum Aufschluss über die elektronische Kooperativität zwischen beiden Metallzentren geben kann.^[61] In Abbildung 45 ist das Absorptionsspektrum der Verbindung in Kombination mit den Grenzorbitale der Verbindung gezeigt. Ein Vergleich der berechneten Übergänge zeigt eine relativ gute Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen Spektrum. Die wesentlichen Absorptionsvorgänge finden vom HOMO–1 und HOMO in das LUMO statt.

Genauer betrachtet kann die Absorption hauptsächlich einem elektronischen Übergang vom t_{2g} in das antibindende π^* -Orbital der C_2-S,N Einheit mit einem partiellen W-Ir Landungstransfercharakter zugeordnet werden. Trotzdem wird kein Lumineszenzverhalten bei Anregung dieser Wellenlänge gefunden. Lediglich eine Anregung bei 350 nm führt zu einer breiten, wenngleich intensitätsschwachen Lumineszenz mit einer Emissionswellenlänge von 520 nm. Interessanterweise steigt die Intensität der Lumineszenz bei -181°C und zeigt gleichzeitig eine Vibrationsfeinstruktur. Diese Emission kann bei Vergleich mit Literaturdaten einem angeregten MLCT Triplettzustand innerhalb der Ir(ppy)_2 -Einheit zugeordnet werden.^[61] Interessanterweise wird die Spindichte des niedrigsten Triplettzustandes in der Gasphase nach DFT Rechnungen jedoch am Wolframmetallzentrum lokalisiert. Dementsprechend existiert eine Barriere für die Metall-Metall-Wechselwirkung, bzw. dem ladungsgetrennten und dem einfachen $^3\text{MLCT}$ am Iridium-Komplex, die mit zunehmender Temperatur überwunden werden kann. Dass man letztendlich einen leichten Übergang mit geringer Intensität beobachten kann, welcher bei niedriger Temperatur an Intensität zunimmt, spricht klar gegen eine vollständige Delokalisierung im angeregten Zustand. Die geringe Quantenausbeute von E_{00} , $\Phi_{\text{PL}}=5 \cdot 10^{-5}$ entspricht im Zusammenhang mit einer Metall-Metall-Wechselwirkung den Erwartungen.^[61]

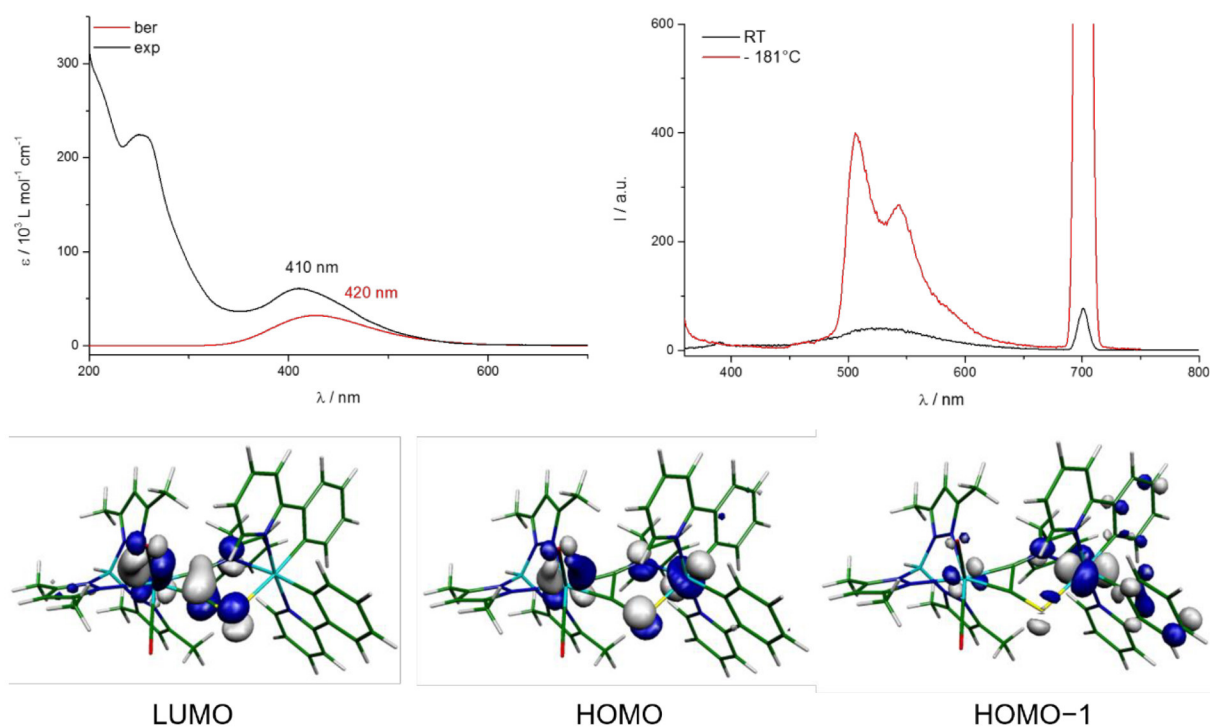


Abbildung 45: links: UV/vis-Absorptionsspektrum der Verbindung **27** in MeCN. Rechts: Emissionsspektrum der Verbindung **27** in $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}$. Unten: Wichtige Molekülorbitale der Verbindung **27** (DFT, b3lyp, 6-31G(d,p), W, Ir: ECP60MWB, (8s7p6d2f1g)/[6s5p3d2f1g]-Basissatz).

Das Zyklovoltammogramm der Verbindung **27** zeigt einige interessante elektrochemische Prozesse. Bei 0.26 V tritt ein irreversibles oxidatives Signal auf, welches mit den zwei reduktiven Prozessen bei 0.44 V und 0.02 V verknüpft ist. Es handelt sich hierbei vermutlich um einen Mehrelektronen-Prozess. Der oxidative Prozess bei 0.65 V ist wie bei Verbindung **20** mit dem reduktiven Signal bei -1.20 V verknüpft, worauf erneut ein reversibles Signal bei 0.96 V folgt.

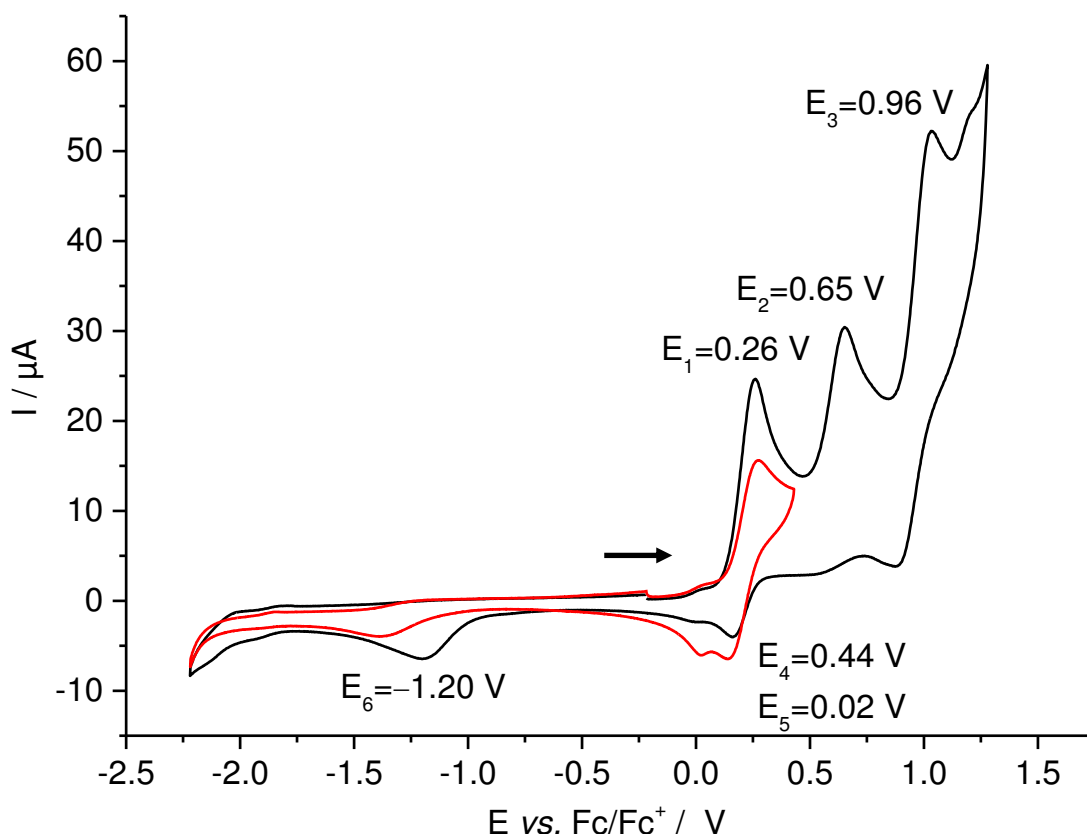
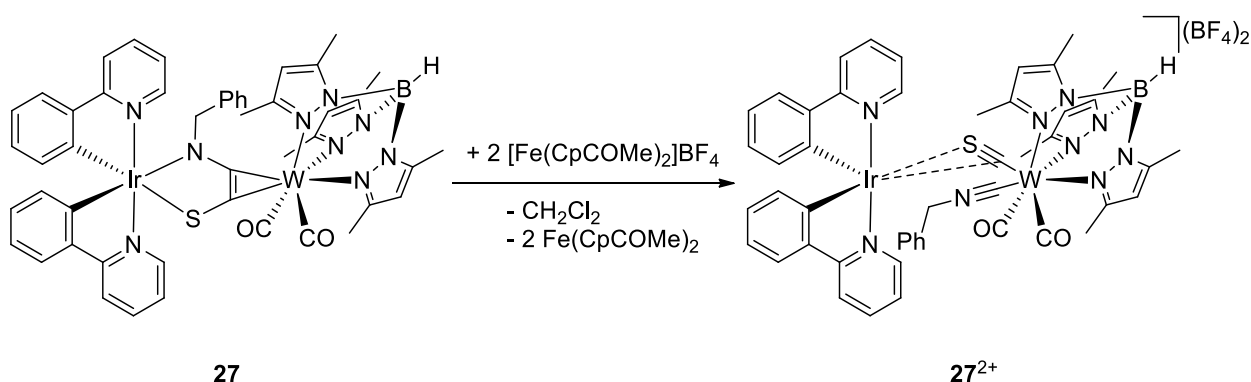


Abbildung 46: Zyklovoltammogramm der Verbindung **27** in 0.15 M TBAPF₆/MeCN-Lösung und einer Probenkonzentration von 0.15 mM (Arbeitselektrode: glassy carbon; Referenzelektrode: Ag/Ag⁺; Gegenelektrode: Pt).

Um aufzuklären, ob es sich bei dem oxidativen Prozess bei 0.26 V um einen Mehrelektronen-Prozess handelt, wurde Verbindung **27** sukzessive mit [Fe(CpCOMe)₂]BF₄ umgesetzt. Mit Zugabe des ersten Äquivalentes verschieben sich die Wellenzahlen von 1977 cm⁻¹/1893 cm⁻¹ um 73 cm⁻¹/101 cm⁻¹ im IR-Spektrum (Abbildung 47). Des Weiteren entsteht eine neue Bande bei 2210 cm⁻¹ mittlerer Intensität. Bei genauerer Betrachtung findet sich im Spektrum bei 1919 cm⁻¹ noch eine weitere Bande, die für die Bildung eines Zwischenproduktes spricht. Nach der Zugabe des zweiten Äquivalentes des Oxidationsmittels nehmen zum einen die Intensitäten des Produktes und auch des gebildeten 1,1'-Acetylferrocens (1673 cm⁻¹) weiterhin zu und zum anderen verschwindet die Bande des vermeintlichen

Zwischenproduktes bei gleichbleibender Konzentration. Somit ist die Annahme bestätigt, dass es sich bei der in Schema 36 dargestellten Reaktion um einen $2e^-$ Oxidation handelt. Das Auftreten einer Schwingung bei 2210 cm^{-1} deutet demnach auf die Bildung eines Isocyanid-Liganden hin. Das Auftreten eines Isocyanids im Ergebnis eines $2e^-$ -Transferschrittes spricht für eine Oxidation des Liganden. Eine denkbare Struktur findet sich in Schema 36. In den Massenspektren der Reaktionsmischung kann ein Peak für das Ir(ppy)^+ Fragment gefunden werden. Daneben können aber noch eine Vielzahl weiterer Produkte gefunden werden. Anschließend aufgenommene IR Spektren zeigten, dass sich das Produkt zersetzt hat. Eine Isolierung der entstehenden Verbindung steht somit noch aus.



Schema 36: Schematische Darstellung der zweistufigen Oxidation von **27**.

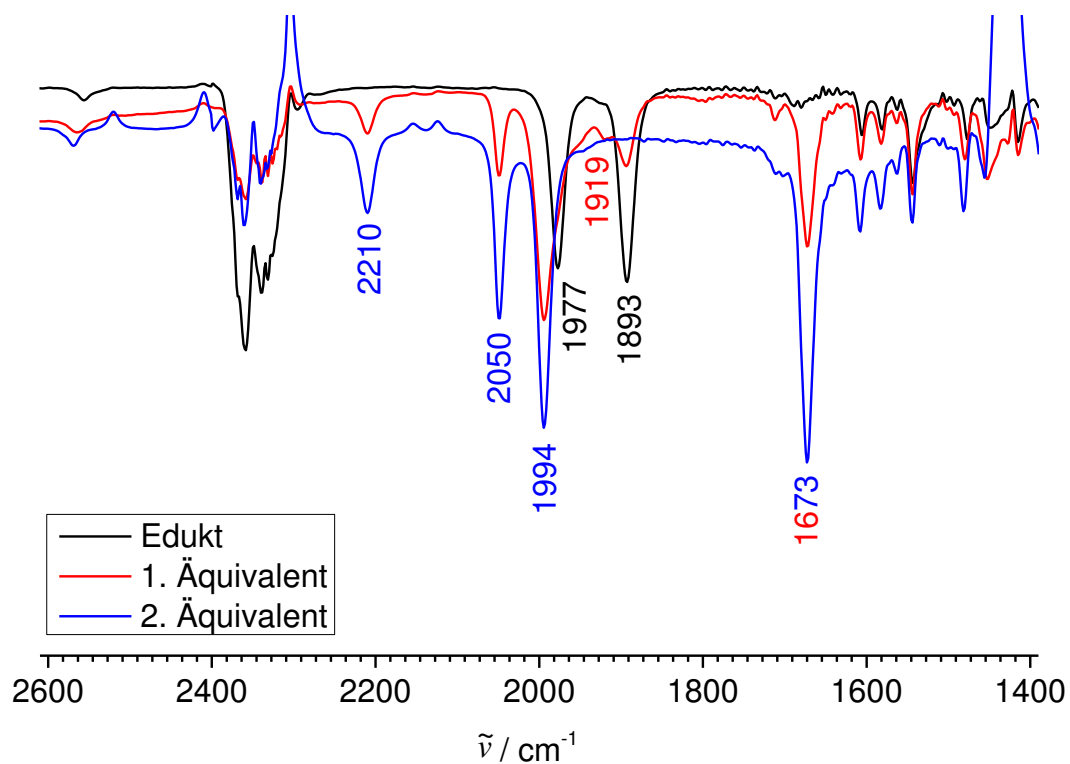
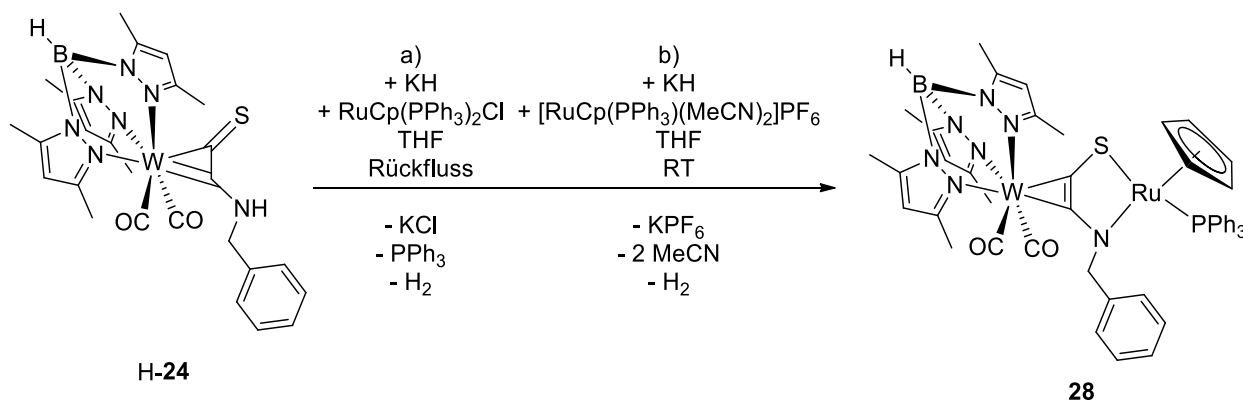


Abbildung 47: IR-Reaktionsspektrum der sukzessiven Umsetzung von **27** mit jeweils einem Äquivalent $[\text{Fe}(\text{CpCOMe})_2]\text{BF}_4$ in CH_2Cl_2 .

2.7.2 Synthese eines $[Tp'W(CO)_2-\eta^2-C,C'-C_2(S)(NBn)-\kappa^2-RuCpPPh_3]$ Komplexes

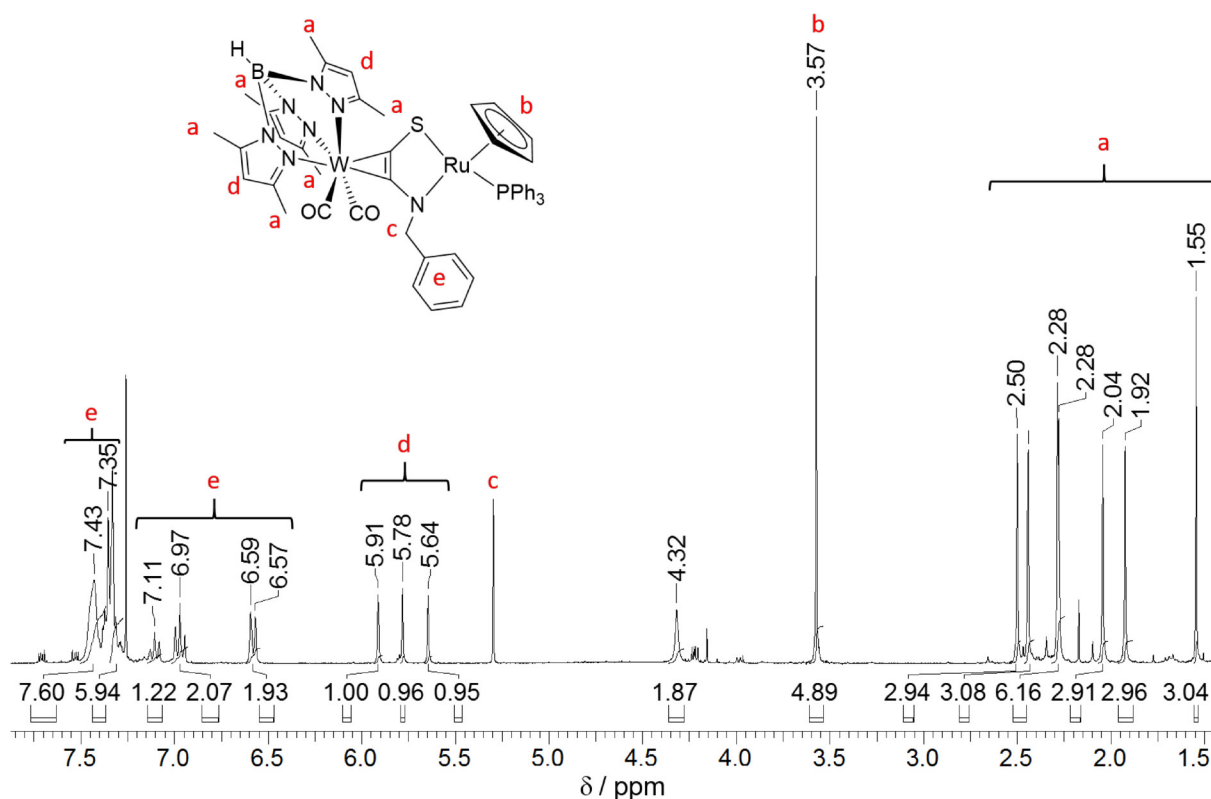
Für die Darstellung eines weiteren heterobinuklearen Komplexes fanden zwei Synthesen mit unterschiedlichen Metallpräkursoren Verwendung. In beiden Synthesen wird eine THF Lösung von H-**24** zuerst mit Kaliumhydrid versetzt und anschließend mit a) $[RuCp(PPh_3)_2]Cl$ oder b) $[RuCp(MeCN)_2]PF_6$ umgesetzt (Schema 37). Während die vollständige Umsetzung mit dem leichter substituierbaren MeCN schon bei Raumtemperatur erreicht wurde, musste für die Substitution des PPh_3 unter Rückfluss über mehrere Tage erhitzt werden. Die Reaktionslösung änderte im Verlauf der Reaktion ihre Farbe zu intensivem rot unter gleichzeitiger Verschiebung der CO-Valenzschwingungen zu niedrigeren Wellenzahlen von $1987/1906\text{ cm}^{-1}$ zu $1962/1882\text{ cm}^{-1}$. Nach säulenchromatografischer Aufreinigung kann die Verbindung als intensiv rotes Pulver **28** erhalten werden.



Schema 37: Unterschiedliche Darstellungsvarianten der Verbindung **28**.

Erste Hinweise auf die Identität der Verbindung lieferten ein 1H -NMR-Spektrum und ein Massenspektrum mit einem Peak höchster Intensität bei $m/z = 1127.21$, welches dem Molekülpeak zugeordnet werden kann. Da die Verbindung H-**24** im 1H -NMR-Spektrum die Existenz von zwei Isomeren hinsichtlich der Drehung des Alkins am Metall bei Raumtemperatur zeigt, liegt die Vermutung nahe, dass von Verbindung **28** zwei Isomere entstehen können. Im 1H -NMR-Spektrum der Verbindung **28** findet sich bei Raumtemperatur jedoch nur ein Isomer. Die Methylprotonen des Tp' -Liganden treten bei einer chemischen Verschiebung zwischen 1.55 und 2.50 ppm in Resonanz. Die Signale der aromatischen Protonen der Bn- und der PPh_3 -Gruppe liegen im erwarteten Bereich zwischen 7.60 ppm und 6.57 ppm. Die Methinprotonen zeigen drei Signale zwischen 5.91 und 5.64 ppm, was den Verlust der C_s -Symmetrie durch die Koordination der $[CpRuPPh_3]$ -Einheit widerspiegelt. Die Methylenprotonen der Benzylgruppe treten leicht verbreitert bei 4.32 ppm in Resonanz,

was vermutlich durch die Hinderung der freien Rotation der Benzylgruppe um sich selbst verursacht wird.



Schema 38: ^1H -NMR-Spektrum von **28** in CDCl_3 .

Das Zyklovoltammogramm der Verbindung **28** zeigt drei redoxchemische Prozesse. Bei dem ersten Prozess handelt es sich um ein reversiblen Redoxprozess bei -0.34 V. Bei dem zweiten Prozess handelt es sich um ein oxidatives Signal bei $+0.44$ V, welches mit dem reduktiven Signal bei -1.1 V verknüpft ist. Es wird angenommen, dass es sich hierbei um einen ECE Mechanismus handelt, da zum einen der darauffolgende Oxidationsprozess bei $+0.69$ V wieder reversibel ist, woraus auf einen eindeutigen Umwandlungsprozess im Ergebnis der Oxidation bei $+0.44$ V geschlossen werden kann. Zum anderen verschwindet bei Änderung der Scanrichtung das Signal bei -1.1 V, was ein klares Indiz für die Verknüpfung dieses Reduktionsprozesses mit der Oxidation bei $+0.44$ V ist.

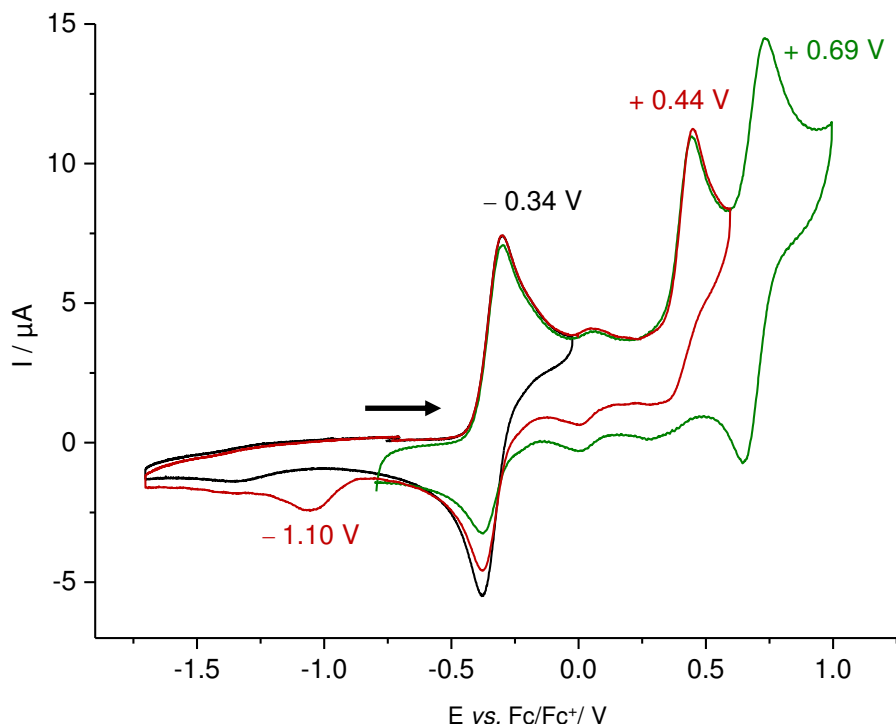
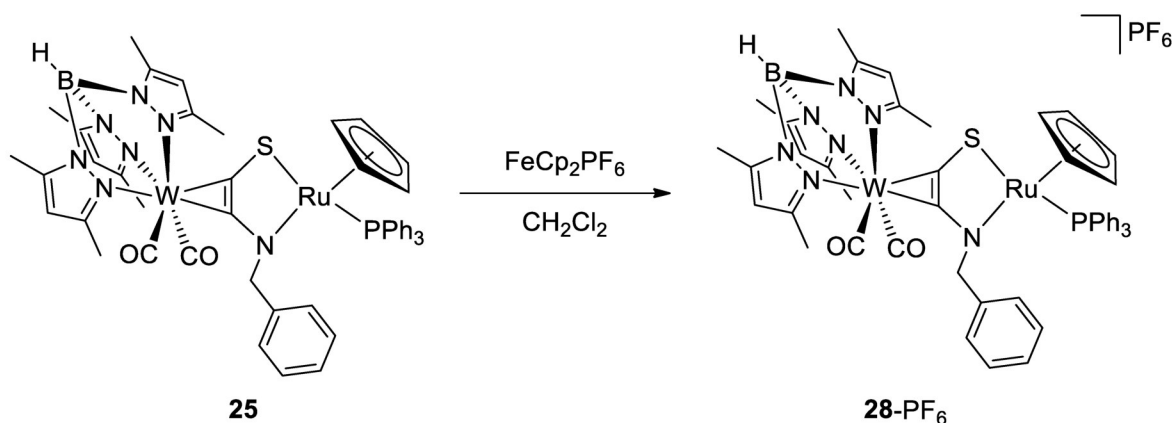


Abbildung 48: Zyklovoltammogramm von **28** vs. Fc/Fc⁺ in CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur (Leitsalz: 0.1 M Bu₄NPF₆; Arbeitselektrode: glassy carbon; Referenzelektrode: Ag/Ag⁺; Gegenelektrode: Pt).

Die zentrale Frage ist welches der beiden Metallzentren im ersten elektrochemischen Prozess oxidiert wird. Dazu werden im Folgenden die spektroskopischen Eigenschaften der Verbindung **28** und **28**⁺ vergleichend betrachtet.

Das Resonanzramanspektrum der Verbindung **28** ist in Abbildung 49 in Kombination mit dem UV/vis-Spektrum und den Grenzorbitalen gezeigt. Das UV/vis-Spektrum zeigt im sichtbaren Bereich zwei signifikante Absorptionen. Die mit der höchsten Intensität bei 520 nm wird Berechnungen zu Folge hauptsächlich durch die Anregung von Elektronen vom HOMO–1 in das LUMO bzw. vom HOMO in das LUMO verursacht. Das Resonanz-Ramanspektrum zeigt aus diesem Grund eine herausragende Intensitätserhöhung für die CN-Valenzschwingung bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm und damit Nahe am Absorptionsmaximum von 520 nm im Vergleich zum Spektrum einer Anregungswellenlänge von 784 nm. Das berechnete LUMO als Akzeptororbital weist in der Tat antibindenden Charakter hinsichtlich der CN/CS-Bindungen auf. Die Absorption wird also, wie die Berechnungen und das Resonanzramanspektrum in Einklang mit dem UV/vis-Spektrum zeigen, durch einen MLCT eines Elektrons von den Metallzentren auf den Brückenliganden hervorgerufen. Die in Abbildung 49 gezeigten Molekülorbitale zeigen weiterhin eine Delokalisierung der Elektronendichte, welche sich über beide Metallzentren und den

Brückenliganden erstreckt. In Folge der Oxidation von **28** mit einem Äquivalent $[\text{FeCp}_2]\text{PF}_6$ (Schema 39) findet ein Farbumschlag von rot zu intensiv grün statt und es tritt eine hypsochrome Verschiebung von 447/520 nm zu 435 nm auf. Die hypsochrome Verschiebung der Banden wird durch die höhere effektive Kernladung und der daraus resultierenden Absenkung der besetzten d-Orbitale hervorgerufen. Die neu auftretende Bande bei 591 nm betrifft die Anregung eines Elektrons in das Loch, dass durch die Oxidation generiert wurde.



Schema 39: Schematische Darstellung der Umsetzung von **28** mit FeCp_2PF_6 in CH_2Cl_2 .

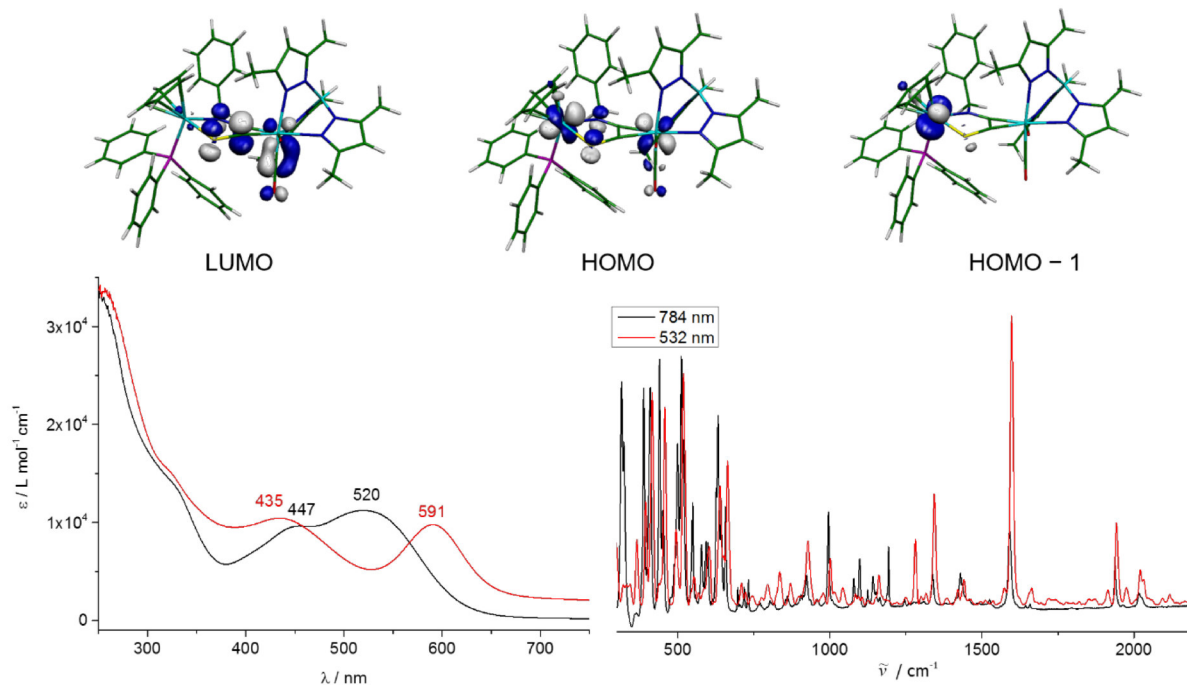


Abbildung 49: Oben: Grenzorbitale der Verbindung **28**. Unten links: UV/vis Spektrum der Neutralverbindung **28** (schwarz) und der oxidierten Verbindung **28-PF₆** (rot) in CH_2Cl_2 . Unten rechts: Ramanspektrum der Verbindung **28** bei einer Wellenlänge von 784 nm (schwarz) und 532 nm (rot) eines Kristalls bei -60°C .

In beiden Metallzentren befinden sich Sonden, um den Ort der Oxidation zu lokalisieren. So kann am Wolframmetallzentrum eine Verschiebung der CO Resonanzen zu höheren Wellenzahlen um durchschnittlich 50 cm^{-1} beobachtet werden (Abbildung 50, links), woraus auf die Beteiligung des Wolframs am Oxidationsprozess geschlossen werden kann. Eine 1-Elektronen Oxidation bewirkt in der Regel jedoch eine Verschiebung um 100 cm^{-1} der CO-Banden in vergleichbaren mononuklearen Wolframkomplexen.^[35] Ein vollständiger Übergang der Oxidationsstufe von W(II) auf W(III) kann somit ausgeschlossen werden. Das X-Band EPR Spektrum der Verbindung **28**-PF₆ mit $S=1/2$ in gefrorener Me-THF-Lösung zeigt gleichzeitig ein rhombisches Signal ($g_z=1.979$, $g_y=2.028$, $g_x=2.109$) mit Hyperfeinkopplungen zu ³¹P ($\langle A \rangle = 46 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$) und zu ^{99/101}Ru ($\langle A \rangle = 22 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$), was auf einen Ru(III)-Grundzustand hindeutet (Abbildung 50, rechts). Verglichen mit Literaturdaten liegen die g -Werte zwischen denen eines typischen Ru(III) Grundzustandes und denen ligandenzentrierter Ru(II) Komplexe.^[62] Des Weiteren weicht der mittlere g -Wert bei 100 K ($\Delta g = 2.039$) und 300 K ($\Delta g = 2.040$) minimal von denen eines freien Elektrons ab, sodass das Vorliegen einer delokalisierten Spindichte für **28**-PF₆ angenommen werden kann. Berechnungen zeigen, dass ein Großteil der Spindichte am Ruthenium-Metallzentrum (43.8 % - 61.2 %) und ein kleinerer Prozentsatz am Wolfram-Metallzentrum (22 %) lokalisiert ist. Letztendlich kann die beste Simulation des EPR-Spektrum beim Hinzufügen einer Kopplung mit $\langle A \rangle = 12 \cdot 10^{-4}$ des mit einer geringeren Häufigkeit vorkommenden Wolframs (¹⁸³W 14.3 %) erreicht werden.

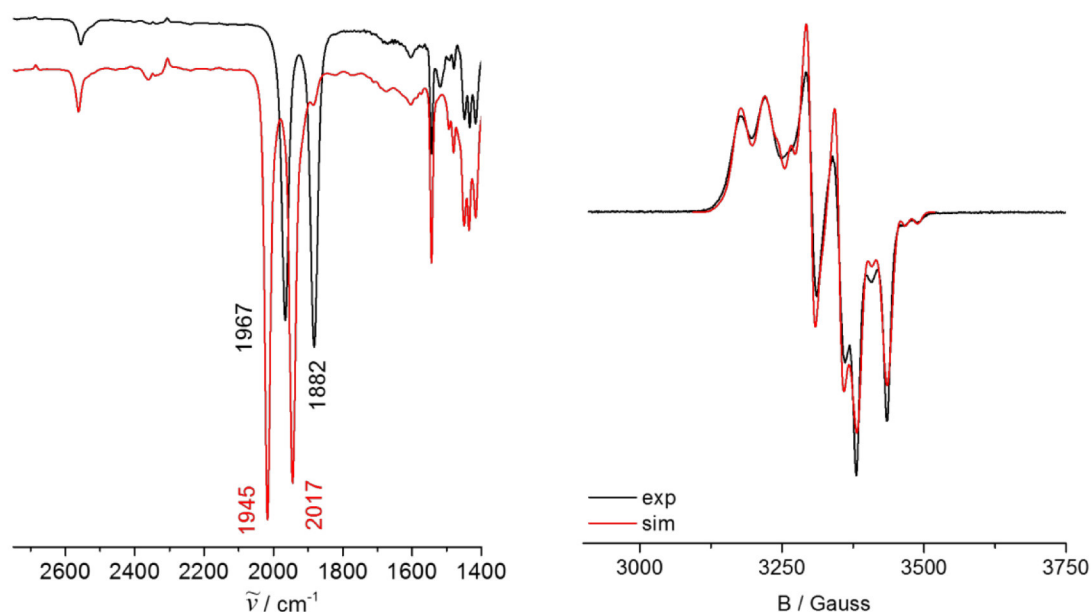


Abbildung 50: Links: IR-Spektrum der Umsetzung von **28** mit FeCp₂PF₆ in CH₂Cl₂. Rechts: EPR-Spektrum von **28**-PF₆ in Me-THF.

Von beiden Oxidationsstufen **28** und **28**-PF₆ konnten Einkristalle erhalten werden, die zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren. Interessanterweise sind die Kristalle von Verbindung **28**-PF₆ intensiv rot gefärbt, wie die von Verbindung **28**. Lösungen von **28**-PF₆ in verschiedenen Lösungsmitteln sind jedoch grün. **28** kristallisiert in der Raumgruppe $P 2_1/n$ des monoklinen Kristallsystems mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle und **28**-PF₆ in der Raumgruppe $C 2/c$ desselben Kristallsystems mit 8 Formeleinheiten in der Elementarzelle. In Abbildung 51 ist die Molekülstruktur der Verbindung **28**-PF₆ gezeigt. Grundsätzlich zeigen beide Strukturen eine sehr ähnliche Geometrie. Beide Metallzentren sind über den Donor-Chelat-Liganden miteinander verknüpft, wobei das Wolframzentrum von den quartären Kohlenstoffatomen *side-on* koordiniert wird und die beiden Donoren S und N chelatartig am Rutheniumzentrum koordinieren. Dabei wird eine fast planare Fläche zwischen beiden Metallzentren aufgespannt, wobei der Ebenenwinkel entlang der S,N Achse in **28** 11.74° und in **28**-PF₆ 10.42° beträgt. In **28**-PF₆ wird ein zweites Rotationsisomer mit einem *syn*-ständigen Schwefelatom des Alkinliganden bezüglich des Tp'-Liganden gefunden. Die Änderungen am Wolfram-Metallzentrum sind innerhalb der Fehlergrenzen nicht signifikant, während die Änderungen am Ruthenium-Komplextteil kennzeichnend für die Oxidation sind. Die Ru1-P1 Bindungslänge wird auf Grund der geringeren π -Rückbindungsfähigkeit des Rutheniums von 2.271(1) Å auf 2.334(4) Å um ca. 0.06 Å größer. Gleichzeitig verkürzen sich die Ru1-S1 und die Ru1-S1 Bindungen von 2.401(1) auf 2.327(2) Å (**A**) bzw. 2.292(14) (**B**) und die Ru1-N1 Bindungen von 2.159(2) auf 2.068(10) (**A**) bzw. 2.097(19) (**B**). Die Änderungen der Festkörperstruktur in Kombination mit dem EPR-Spektrum des Oxidationsproduktes legen eine überwiegende Oxidation des Rutheniums nahe. Der Verlust an Elektronendichte am Wolfram, der sich in den IR-Spektren manifestiert, wird in der Änderung der Resonanzstruktur von überwiegend **B'** in **28** zu überwiegend **A'** in **28**⁺ deutlich (Schema 40). Diese Verschiebung der Elektronendichte, illustriert durch die Änderung der Resonanzstruktur entspricht jedoch einer partiellen Oxidation des Wolframs.

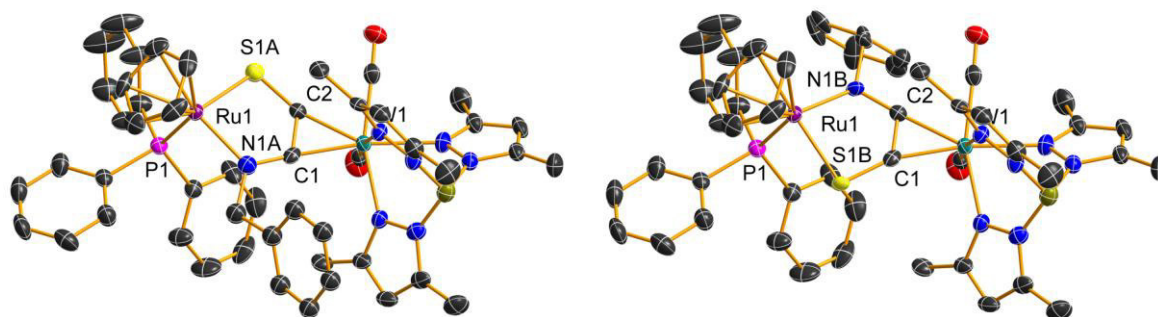
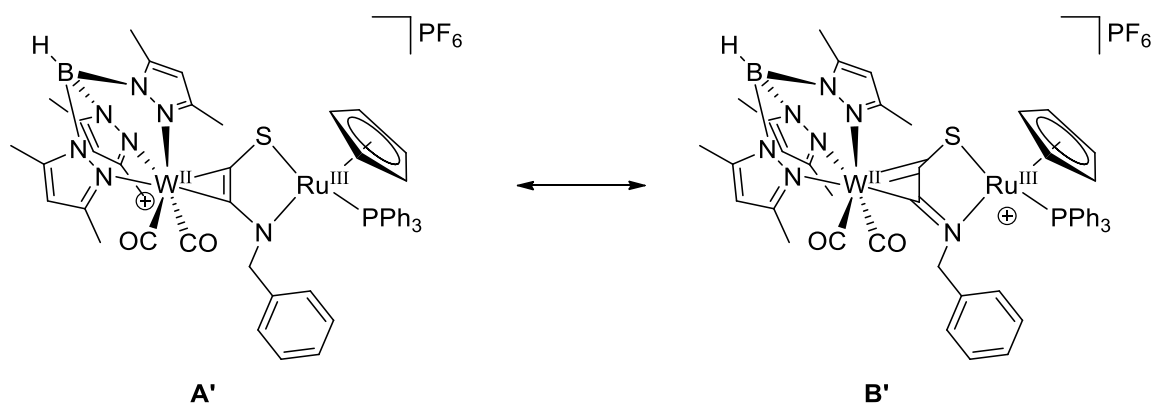


Abbildung 51: Molekülstrukturen der Verbindungen **28-PF₆** **A** und **B**. Die Wasserstoffatome und das Gegenion sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.



Schema 40: Mesomere Grenzformeln der Verbindung **28-PF₆**.

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindungen **28** und **28-PF₆**.

28		28-PF₆			
W1-C1	2.052(2)	W1-C1	2.059(6)		
W1-C2	2.086(2)	W1-C2	2.055(6)		
C1-C2	1.383(4)	C1-C2	1.385(9)		
W1-CO1	1.984(3)	W1-CO1	2.006(7)		
W1-CO2	1.985(3)	W1-CO2	2.002(6)		
C2-N1	1.324(3)	C1-N1A	1.346(10)	C2-N1B	1.368(29)
C1-S1	1.677(3)	C2-S1A	1.646(7)	C1-S1B	1.645(12)
Ru1-N1	2.159(2)	Ru1-N1A	2.068(10)	Ru1-N1B	2.097(19)
Ru-S1	2.401(1)	Ru1-S1A	2.327(2)	Ru1-S1B	2.292(14)
Ru1-P1	2.271(1)	Ru1-P1	2.344(2)		

Der Grad der Delokalisierung bzw. der Resonanzstruktur und der damit einhergehenden Änderung der Oxidationsstufe beider Metallzentren wird mit Hilfe eines Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektrums (XANES) verdeutlicht. In der linken Abbildung der Abbildung 52 ist in der $W L_3$ Kante von **28** zu **28⁺** ein leichter Anstieg der *white line* zu sehen, welcher mit dem Verlust von Elektronendichte im Wolfram-Metallzentrum in Zusammenhang steht.^[63] Auf Grund der geringen Basis an Vergleichswerten kann jedoch kein numerischer Wert zugeordnet werden. Interessanterweise ist die Änderung in der Ru-K-Kante deutlicher zu sehen. Im Spektrum wird eine Verschiebung der *white line* um 0.6 eV beobachtet. In Modellverbindungen findet man für den Übergang von Ru(II) zu Ru(III) eine Verschiebung von 2 eV, sodass hier eine formale Erhöhung der Oxidationsstufe um 0.3 gefunden wird.^[64] Nach dem Elektroneutralitätsprinzip muss demnach ein erheblicher Teil der Ladung vom Brückenliganden abgezogen werden.

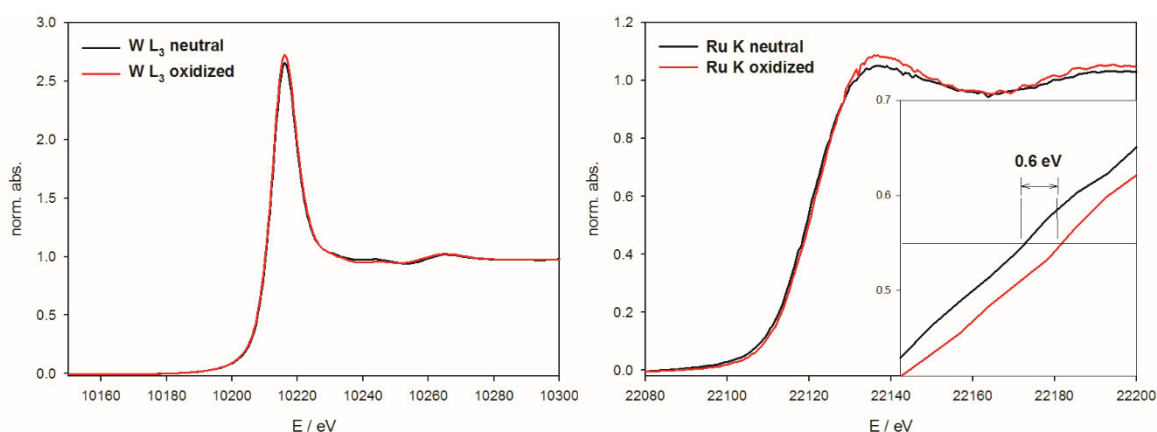


Abbildung 52: XANES-Spektrum der Verbindung **28** (schwarz) und **28-PF₆** (rot) als Pulver.

MMCT Übergänge im nahen Infrarotbereich werden als klassisches spektroskopisches Instrument zur Identifikation von Gemischtvalenz in symmetrisch substituierten dinuklearen Komplexen verwendet. Verbindung **28⁺** zeigt im nahen Infrarot-Bereich eine typische breite Absorption mit einem Absorptionsmaximum bei 1500 nm, dessen Spektrum in Abbildung 53 gezeigt ist. Die zugehörigen berechneten Übergänge sind zusammen mit den assoziierten NTO's (natural transition orbitals) ebenfalls in Abbildung 53 zu finden. Die neuen Übergänge niedriger Energie sind ein Resultat der Oxidation und dem Loch das im Zusammenhang damit generiert wurde, was besonders an der Ähnlichkeit der virtuellen NTO's und dem HOMO des Neutralkomplexes **28** zu sehen ist. Die berechneten Übergänge geringer Energie können d-d Übergängen im Ruthenium zugeordnet werden. Der Übergang bei 991 nm hingegen reflektiert einen starken MMCT Beitrag.

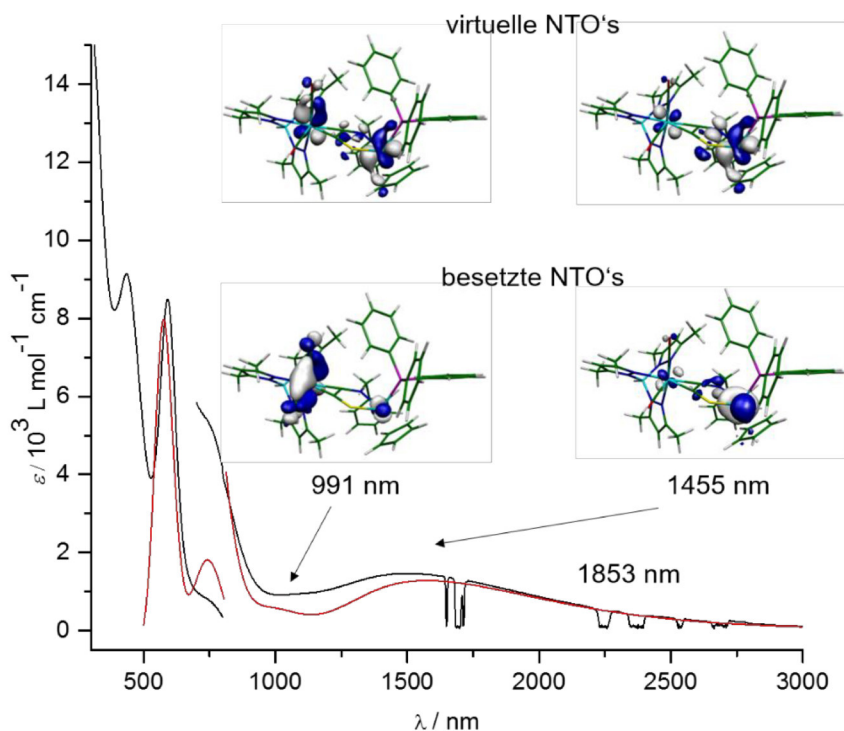
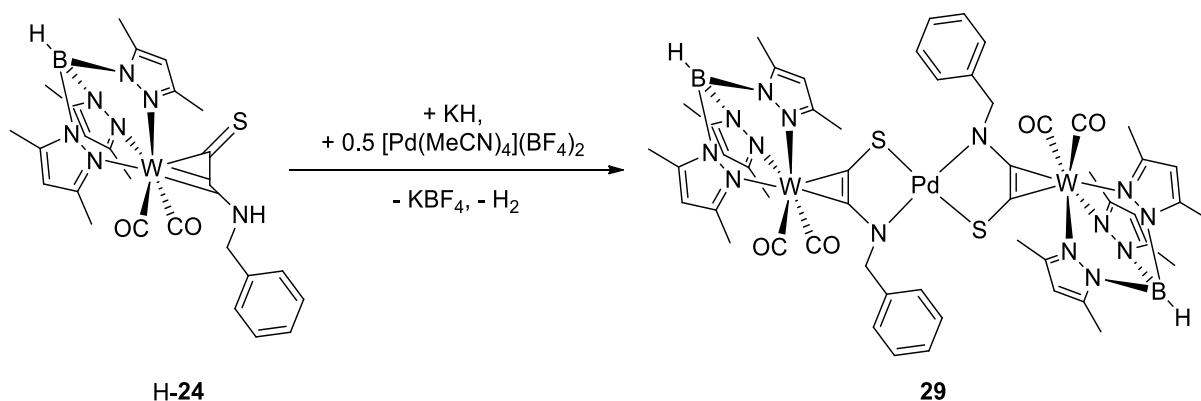


Abbildung 53: Vis/NIR Absorptionsspektrum von **28**-PF₆ in CH₂Cl₂. Exp. (schwarz), Ber. (Rot), NTOs von **28**-PF₆.

2.7.3 Synthese eines [*Tp'W(CO)₂-η²-C,C'-C₂(S)(NBn)-κ² }₂Pd] Komplexes*

Homoleptische Komplexe mit dem Liganden **24**[−] können aus der Umsetzung von H-**24** mit einer äquimolaren Umsetzung von Kaliumhydrid und einem halben Äquivalent [Pd(MeCN)₄](BF₄)₂ nach Schema 41 erhalten werden. Es tritt ein Farbumschlag der Reaktionslösung in Folge der Substitution der Acetonitril-Liganden durch zwei Liganden des Typs **24**[−] zu intensivem rot auf. Die Reaktion ging mit einer Bandenverschiebung der CO-Resonanzen von 1967/1882 cm^{−1} auf 2015/1939 cm^{−1} einher, was auf den Einfluss des Pd²⁺-Metallzentrums zurückzuführen ist. Nach einer säulenchromatografischen Aufreinigung konnten Einkristalle der Verbindung **29** nach mehreren Tagen Abdampfen des Lösungsmittelgemisches erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe *P* 2₁/n des monoklinen Kristallsystems mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle in Form von roten Blöcken.



Schema 41: Reaktionsschema der Umsetzung von H-**24** mit KH und 0.5 Äq. $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4](\text{BF}_4)_2$ in THF.

In Abbildung 54 ist die Molekülstruktur von Verbindung **29** im Kristall abgebildet. Das Palladiumzentrum liegt auf einem Inversionszentrum, wobei die jeweils gleichen Donoren in *trans* Position zueinander angeordnet sind. Der Metalla-Ligand **24**[−] koordiniert chelatartig über die beiden Donoratome des Alkin-Liganden. Die S-Pd-N Winkel betragen 86.02(7)° innerhalb des Chelatringes und 93.98(7)° außerhalb des Chelatringes, womit eine leicht verzerrte quadratische Struktur vorliegt. Der W-Pd-W Winkel beträgt 180.1°, während die Ebenen zwischen W-C-C und S-N-Pd um die S-N-Achse um 4.66° gewinkelt sind. Die Pd1-N1-Bindungslängen sind vergleichbar mit literaturbekannten Beispielen, während die Pd-S-Bindungslängen im Vergleich zu typischen Palladiumdithiolenkomplexen geringfügig länger sind. In Tabelle 11 sind die Bindungslängen und -winkel von **29** und dem schwereren Kongener $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2\text{-}\eta^2\text{-C,C'}\text{-}\kappa^2\text{-}\{\text{S,S}\}_2\text{Pd}]$ aufgelistet. Interessanterweise sind die W-CS Bindungen nahezu identisch, wohingegen die W-CN Bindungen, sowie die Pd-S Bindungen in **29** marginal länger sind. Durch die sehr viel kürzere Pd-N Bindung in **29** rückt der Ligand **24**[−] näher an das Palladiumzentrum heran, sodass der W-W Abstand deutlich kürzer ist als in dem schwereren acdt^{2-} verbrückten Komplex. Leider tritt trotz des kürzeren M-M Abstandes keine interessante Redoxchemie in der Verbindung auf.^[30]

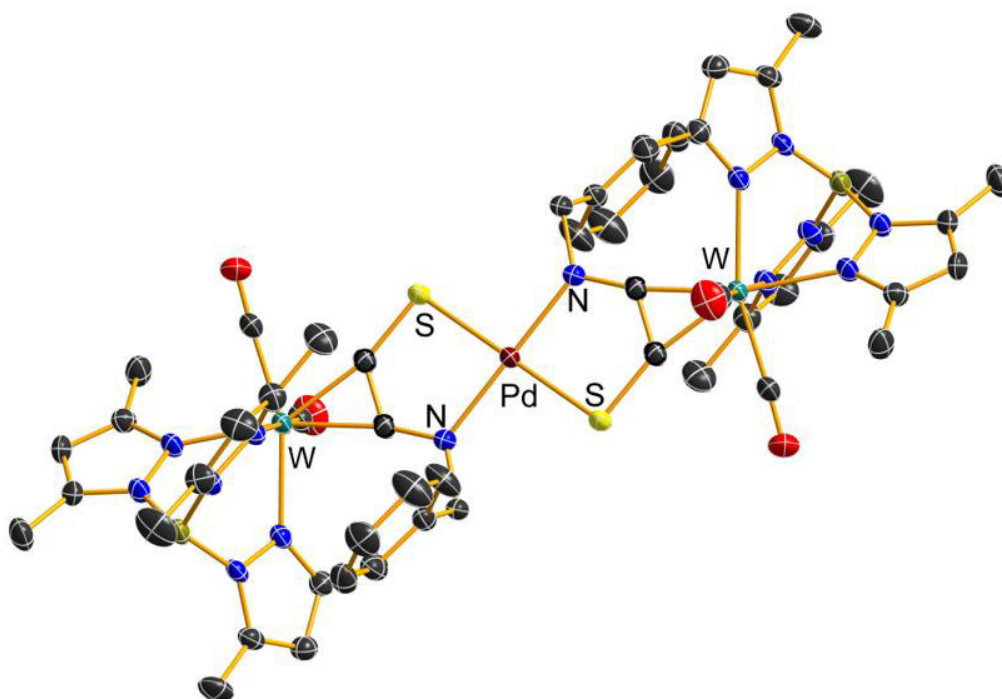


Abbildung 54: Molekülstruktur der Verbindung **29** im Kristall. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindung **29** und der Verbindung $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2-\eta^2\text{-C,C}'\text{-}\kappa^2\text{-}\{\text{S,S}\}_2\text{Pd}]$.^[30]

	29	$[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2-\eta^2\text{-C,C}'\text{-}\kappa^2\text{-}\{\text{S,S}\}_2\text{Pd}]$
W-C/S _{syn} /Tp'/N	2.058(3)	2.026(4)
W-CS	2.029(3)	2.042(4)
C-C	1.385(5)	1.360(6)
C-N/S	1.311(4)	1.701(4)
C-S	1.687(4)	1.698(4)
S/N-Pd	2.051(3)	2.335(12)
S-Pd	2.348(9)	2.342(12)
W-W	9.518(5)	9.840(2)

In diesem Kapitel wurde die intermetallische Wechselwirkung von W und Ir in Komplex **25** mit Hilfe von UV/vis und Fluoreszenz-Spektroskopie evaluiert und mit Hilfe von DFT Rechnungen untermauert. Das zweite binukleare System **28** konnte in zwei verschiedenen Oxidationsstufen isoliert und kristallisiert werden. Durch viele verschiedene Methoden (EPR, IR, UV/vis, NIR, XANES Spektroskopie) konnte im Einklang mit DFT Rechnungen eine effektive intermetallische Wechselwirkung nachgewiesen werden. Ein weiterer homoleptischer Komplex **29** mit Pd als Zentralatom konnte kristallografisch charakterisiert werden.

3. Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Erweiterung des Konzepts, α -heterodonosubstituierte Alkine als ambidente Liganden zu nutzen, aufbauend auf die Donoren Stickstoff, Sauerstoff und Phosphor aufbauend neben den bereits bekannten acdt^{2-} Komplexen. Dabei sollte eine neue Synthesestrategie entwickelt werden, um in einem möglichst einfachen System viele verschiedene Donoren einführen zu können. Die Schwierigkeit lag darin, die Syntheseführung so zu gestalten, dass die *side-on* Koordination des Alkins erhalten bleibt. Letztendlich bildeten, basierend auf diesen Ergebnissen, die Synthese und Untersuchung heteropolymetallischer Komplexe die zentrale Motivation dieser Arbeit.

Im ersten Teil der Arbeit wurde die Synthese verschiedener Bromoalkinkomplexe diskutiert. Ein Teil bestand in der Synthese neuartiger bromosubstituierter Alkine, wobei ein neues 1-Bromoalkin mit Ethoxy- und mit Sulfanylsubstitution in α -Position des Alkins, aber verschiedenen Schutzgruppen, erstmalig synthetisiert werden konnten. Alle Alkine ließen sich erfolgreich im *side-on* an den bekannten d^4 -Wolframbaustein $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2]$ koordinieren. Es wurde zu Vergleichszwecken ein weiterer Bromoalkinkomplex mit Phenylsubstitution in α -Position des Alkins synthetisiert (Abbildung 55).

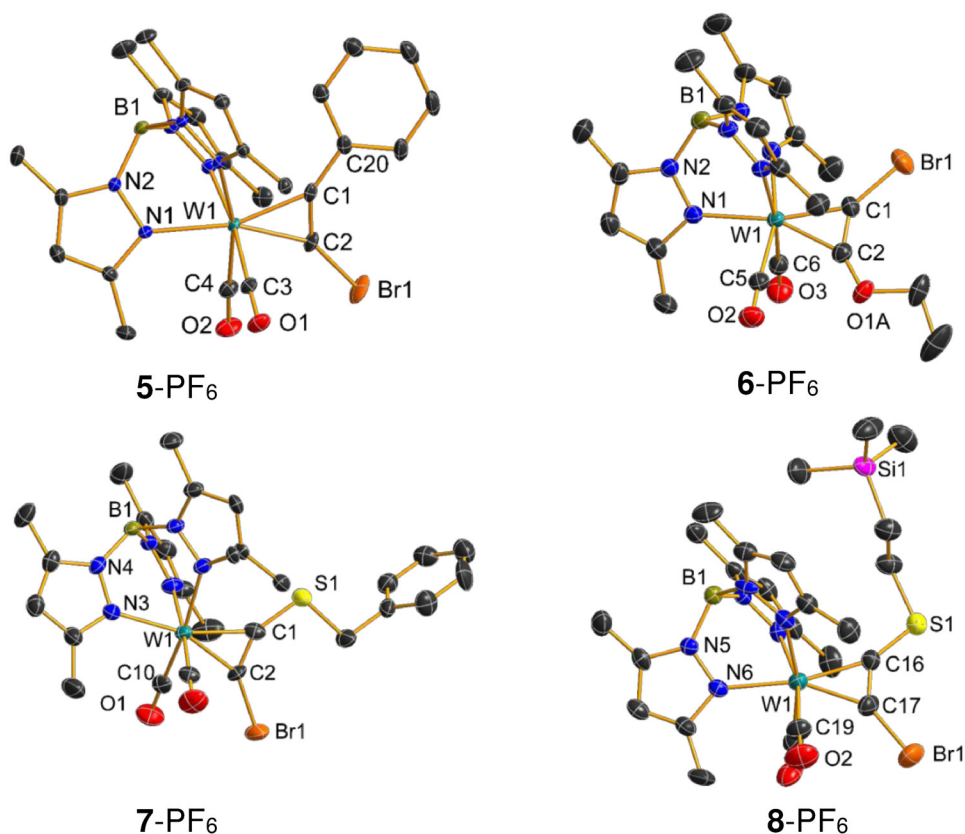
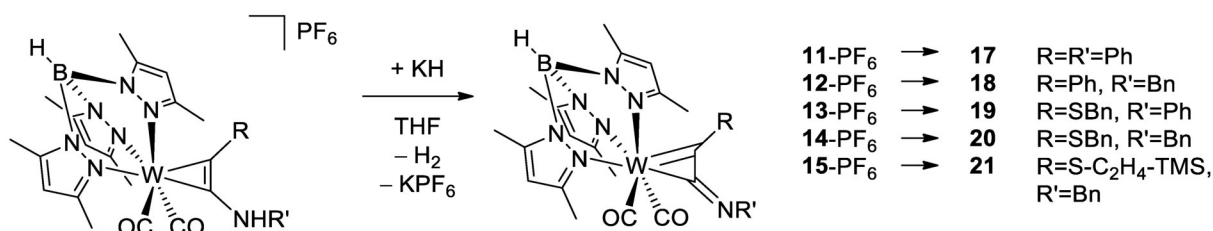


Abbildung 55: Molekülstrukturen der Bromoalkinkomplexe im Kristall. Wasserstoffatome und Gegenionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Es konnten alle Bromsubstituenten nukleophil mit Anilin oder Benzylamin substituiert werden. Im Rahmen einer Masterarbeit wurde dabei eine im Ergebnis der Substitution erfolgte Umlagerung des sauerstoffhaltigen Alkinliganden zum Carbenliganden gefunden, wohingegen die in dieser Arbeit untersuchten Phenyl-, bzw. schwefelhaltigen Derivate ihre *side-on* Koordination beibehielten. Das azide Proton der sekundären Aminfunktion erlaubte es, die Komplexe in die korrespondierenden Iminkomplexe zu überführen. Insgesamt konnten fünf Aminylalkin- und fünf Iminylalkinkomplexe strukturell charakterisiert werden (Schema 42), wobei die Verbindungen **20** auf Grund ihres interessanten Redox-Verhaltens und Verbindung **21** (Abbildung 56) auf Grund der erfolgreichen Handhabung dieser Verbindung in der Synthese von polynuklearen Komplexen, im Mittelpunkt dieser Arbeit standen.



Schema 42: Schematische Darstellung der Deprotonierung von **11**- bis **15** PF₆ mit KH zu **17** bis **21**.

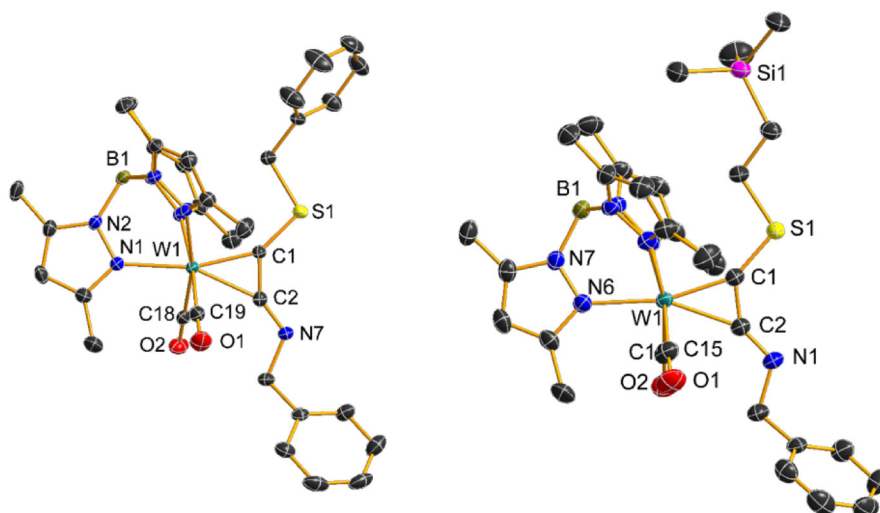


Abbildung 56: Kristallstrukturbilder der Verbindungen **20** (links) und **21** (rechts). Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Neutralkomplexe **17**, **18** und **20** mit terminaler Iminogruppe zeigten indes ein sehr interessantes Oxidationsverhalten. So konnten nach einer 1e-Oxidation neuartige

Iminylradikale erhalten werden, die durch rückwärtige Metallkonjugation eine bemerkenswerte Stabilität aufweisen. Die Lebenszeit dieser Radikale beträgt mehrere Sekunden bei einfacher Oxidation, wohingegen die Oxidation von **20** mit [Thia]BF₄ einen zusätzlichen positiven stabilisierenden Effekt zeigte. Es gelang, die Radikale sowohl IR, als auch EPR-spektroskopisch nachzuweisen und darüber hinaus mit DFT-Rechnungen die elektronischen Eigenschaften und das Reaktionsverhalten abzuleiten (Abbildung 57). So zeigte sich, dass die Verbindungen **17**⁺ bis **21**⁺ Wasserstoffatome abstrahieren können und **20**⁺ in der Lage ist mit einem NO[•]-Radikal zum entsprechenden Alkinkomplex mit terminaler Nitrosamengruppe zu rekombinieren (Abbildung 58).

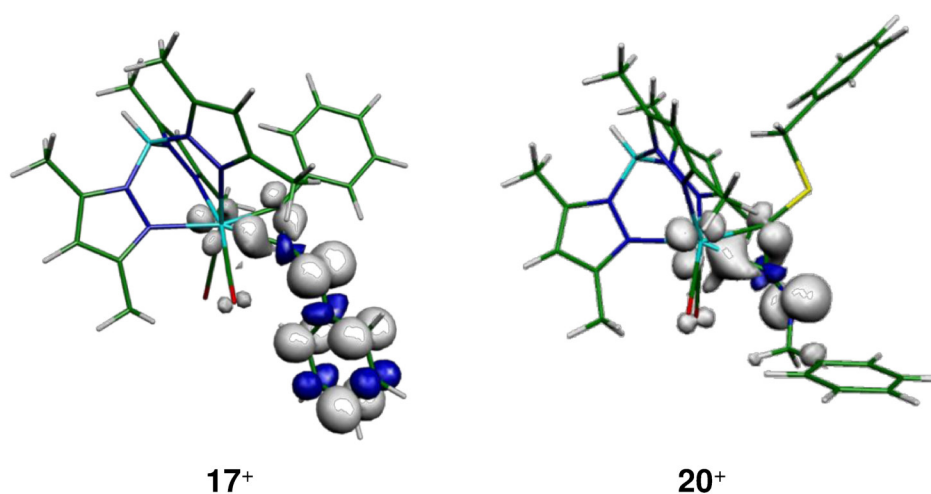


Abbildung 57: Berechnete Spindichten der Verbindungen **17**⁺ und **20**⁺.

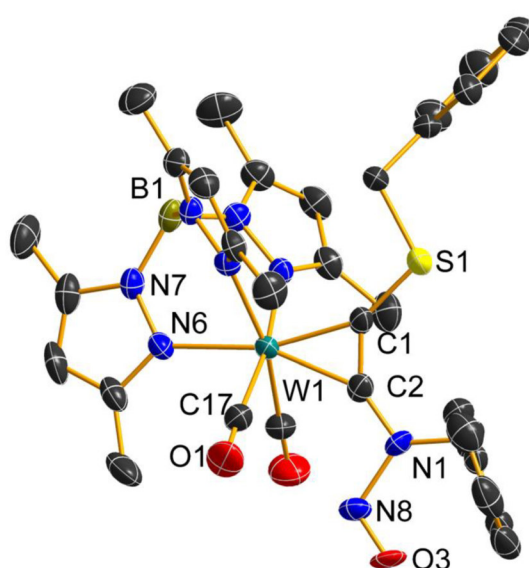


Abbildung 58: Molekülstruktur der Verbindung **22**-BF₄ im Kristall. Die Wasserstoffatome und das Anion sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Für die Synthese polynuklearer Komplexe wurde zuerst die reduktive Entfernung der Benzylschutzgruppe in Verbindung **20** untersucht. Im Ergebnis konnte unter Umlagerung des Bindungsmodus von η^2 zu η^1 ein neuer Carbenligand mit Cyano-Substitution isoliert werden. Interessanterweise ließ sich dieser unter Rückumlagerung wieder zu einem Alkinkomplex mit primärer Aminsubstitution reversibel protonieren (Abbildung 59).

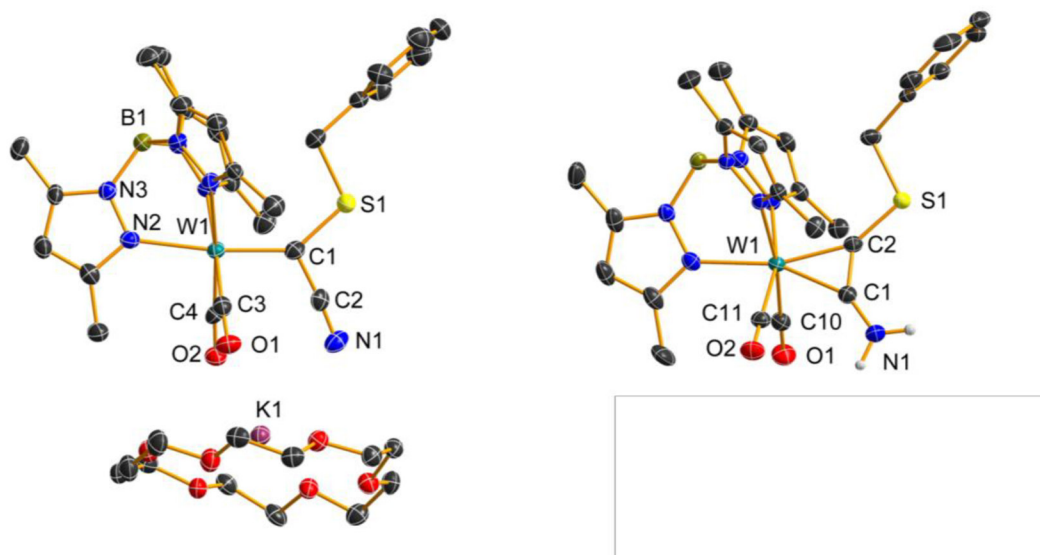


Abbildung 59: Molekülstrukturen der Verbindungen K-[18]Krone-6-**23** und **24**-BF₄ im Kristall. Wasserstoffatome und das Gegenion von **23**-BF₄ sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Im Neutralkomplex **21** gelang es dagegen, die TMS-C₂H₄-Schutzgruppe am Schwefel selektiv zu entfernen. Die Bindungsmotive und elektronischen Eigenschaften der Verbindungen **15**-PF₆, **21** und H-**24** konnten anhand von Struktur-, IR und NMR-spektroskopischen Daten umfassend analysiert werden (Abbildung 60). Der Alkinkomplex H-**24** mit terminaler Schwefelfunktion ließ sich seinerseits durch erneute Deprotonierung in den für die Darstellung heterobi- und trimetallischer Komplexe geeigneten Liganden überführen. So konnten zwei heterobimetallische und ein homoleptischer dreikerniger Komplex isoliert und vollständig charakterisiert werden.

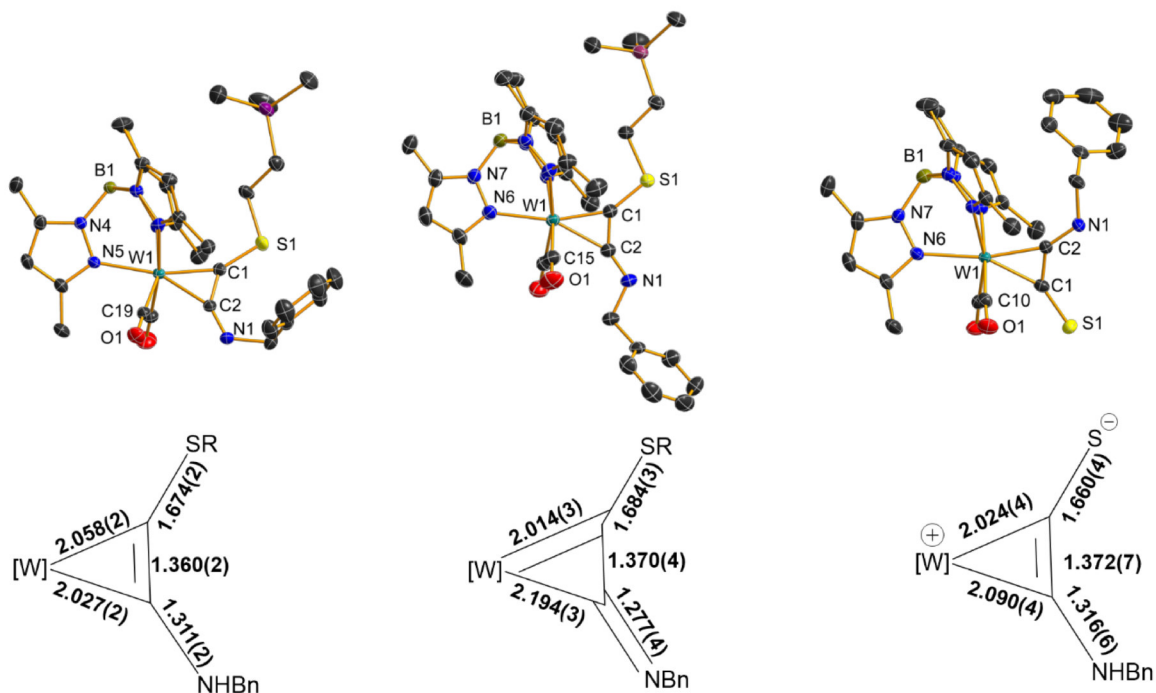


Abbildung 60: Kristallmolekülstrukturen und mesomere Grenzstrukturen der Verbindungen **15**-PF₆, **21** und H-**24**.

Der binukleare W/Ir-Komplex **27** erlaubte Rückschlüsse auf die elektronische Kopplung der Metalle über den Liganden. Das Photolumineszenzverhalten des Ir(ppy)₂-Bausteins diente dabei als spezifische spektroskopische Sonde. Die Beobachtung einer für den Ir-Komplexbaustein typischen, auf einem Triplett-MLCT beruhenden Photolumineszenz insbesondere bei tiefer Temperatur, beweist die begrenzte Delokalisation zumindest dieses angeregten Zustands über beide Metalle.

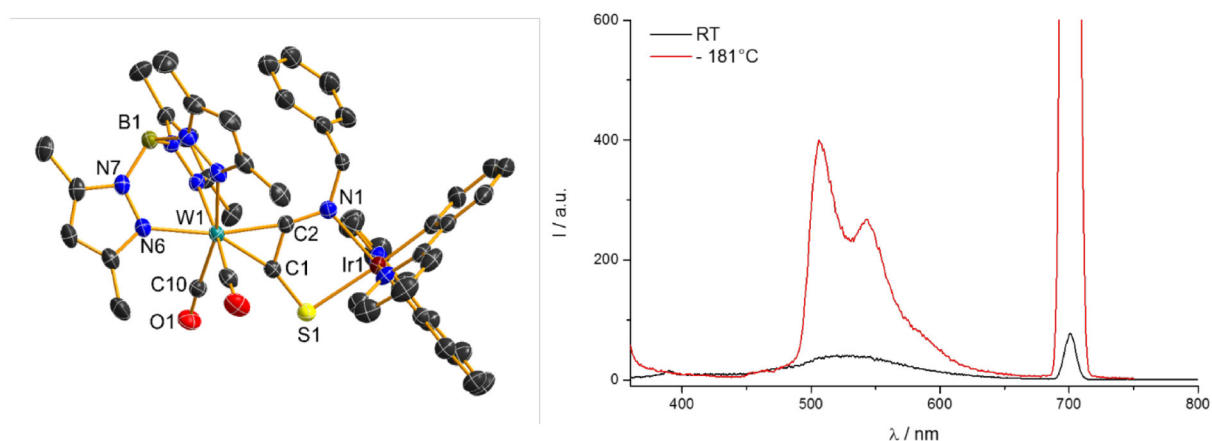


Abbildung 61: Molekülstruktur der Verbindung **27** im Kristall (links). Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Fluoreszenzspektrum der Verbindung **27** (rechts) in C₄H₇N.

Zusammenfassung

Mit dem W-Ru-Komplex **28** gelang erstmals für Komplexe dieses Typs die strukturelle Charakterisierung in zwei verschiedenen Oxidationsstufen. In der Kombination aus UV/vis-, NIR-, Resonanz-Raman, IR-, EPR-Spektroskopie und XANES Messungen gelang der Nachweis der Gemischavalenz, wobei auch das Vorliegen eines *non-innocent*-Charakters für den Brückenliganden festgestellt werden konnte.

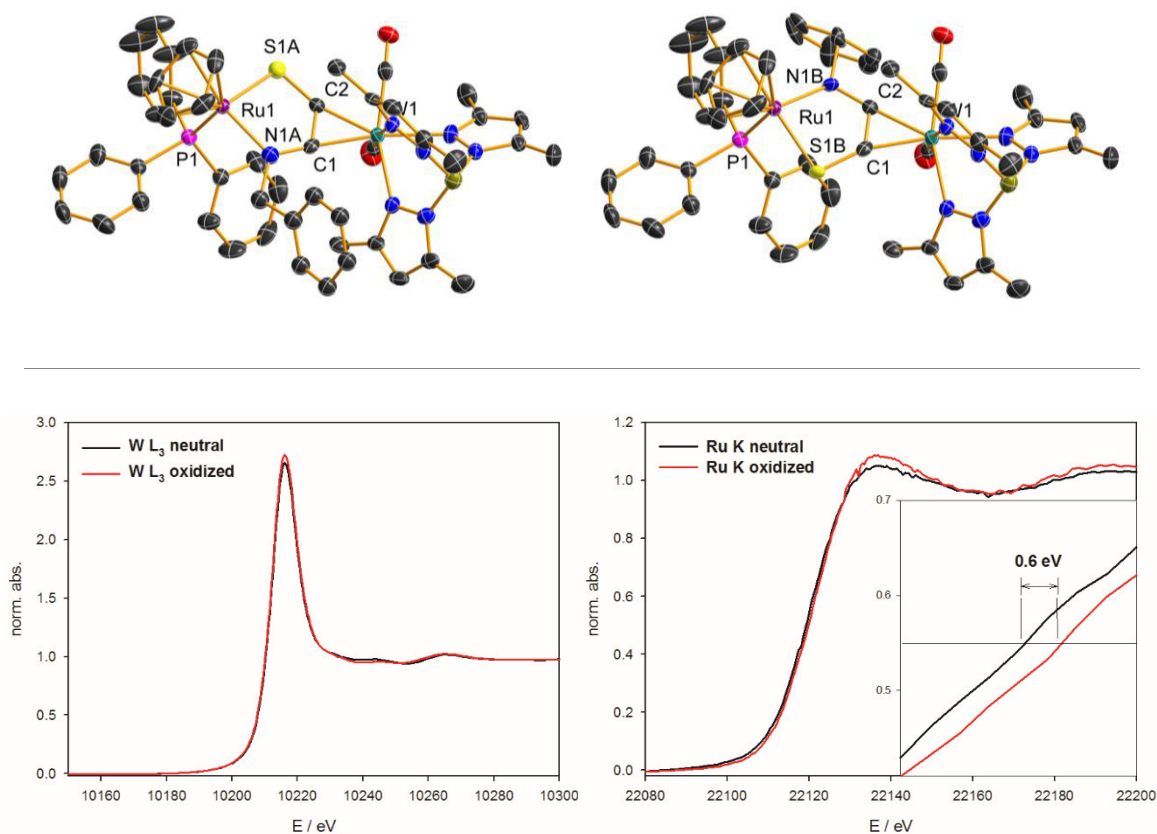


Abbildung 62: Oben: Molekülstruktur der Verbindung **28**-PF₆ im Kristall. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Unten: XANES Spektren der Wolfram-Kante (links) und der Rutheniumkante (rechts) der neutralen und oxidierten Verbindung **28**.

4. Anhang

4.1 Arbeitstechnik

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Experimente, bei denen absolute Lösungsmittel verwendet wurden, unter Argon-Atmosphäre mit Hilfe der Schlenk-Technik durchgeführt. Alle Glasgeräte wurden dafür dreimal mit einem Heißluftgebläse im Hochvakuum ausgeheizt und unter Argon-Atmosphäre abgekühlt. Das Ab- und Umfüllen hydrolyse-empfindlicher Substanzen wurde in einer Drybox unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel wurden unter Argon-Atmosphäre destilliert und für die Versuche mit Einwegspritzen umgefüllt. Die Einwegspritzen wurden zuvor dreimal mit Argon gespült. Die verwendeten Lösungsmittel wurden über den Chemikalienhandel erhalten und wenn nötig nach literaturbekannten Methoden gereinigt und getrocknet. Dichlormethan CH_2Cl_2 wurde analog zu einer Literaturvorschrift gereinigt und über CaH_2 getrocknet und frisch destilliert. Tetrahydrofuran (thf), Benzol (C_6H_6) und Toluol (C_7H_8) wurden über Na/Benzophenon getrocknet und frisch destilliert, *n*-Hexan und *n*-Pentan wurden über Na/Benzophenon/Tetraglyme getrocknet und frisch destilliert. Ausgangsverbindungen wurden entweder über den Chemikalienhandel erhalten oder nach bekannten Vorschriften aus der Literatur hergestellt.^[65]

4.2 Analysenmethoden

Einkristallstrukturanalyse

In allen Abbildungen sind, sofern nicht anders angegeben, thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K dargestellt. Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden in Fomblin YR-1800 (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur selektiert. Alle Proben wurden während der Messung auf 173(2) K gekühlt. Die Daten wurden auf einem Bruker-Nonius Apex X8 CCD Diffraktometer oder einem Bruker Apex Kappa-II Diffraktometer mit monochromatischer (Graphit) $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) aufgenommen. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (*SHELXS-2013*)^[66] gelöst und durch *full-matrix least squares* Prozeduren (*SHELXL-2013*)^[67] verfeinert. Semi-empirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (SADABS).^[68] Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert. Als Bedienoberflächen wurden WinGX und ShelXle eingesetzt.

NMR-Spektroskopie

^{13}C -, ^1H -, und ^{31}P -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AVANCE 250 Spektrometer, auf einem Bruker AVANCE 300 Spektrometer oder auf einem Bruker AVANCE 500 Spektrometer aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden intern auf die verwendeten deuterierten Lösungsmittel oder protischen Verunreinigungen kalibriert. Zur Simulation der Spektren wurde gNMR eingesetzt.^[69]

EPR-Spektroskopie

Die EPR-Spektren wurden auf einem mit ER 4119HS-WI high-sensitivity optical resonator ausgestatteten Bruker EMX CW Microspectrometer aufgenommen. Die Simulation erfolgte mithilfe von EasySpin und WinEPR.^[70]

IR-Spektroskopie

Für die Aufnahmen der Spektren wurde ein Nicolet 380 FT-IR-Spektrometer mit einer Smart Orbit ATR-Einheit verwendet.

Raman-Spektroskopie

Für die Aufnahme der Spektren wurde entweder ein a) Bruker VERTEX 70 FT-IR mit RAM II FT-Raman-Modul ausgerüstet mit einem Nd:YAG-Laser (1064 nm) verwendet oder ein b) LabRAM HR 800 Horiba Jobin YVON, ausgestattet mit einem BX40 Mikroskop (Fokus 1 μm) oder einer Olympus Mplan 50xNA 0.70 Linse. Zur Anregung wurde ein Infrarotlaser (785 nm, 100 mW, luftgekühlter Diodenlaser), ein roter Laser (633 nm, 17 mW, HeNe-Laser), ein grüner Laser (532 nm, 50 mW, luftgekühlter, frequenzverdoppelter Nd:YAG-Festkörperlaser) oder ein blauer Laser (473 nm, 20 mW, luftgekühlter Solid State Laser) verwendet.

UV/vis-Spektroskopie

Die UV/vis-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer UV/vis-Spektrometer Lambda 19 aufgenommen.

Elementaranalyse

Verwendet wurde ein Flash EA 1112 Analysator von Thermo Quest oder C/H/N/S-Mikroanalysator TruSpec-932 von Leco.

Zyklovoltammetrie

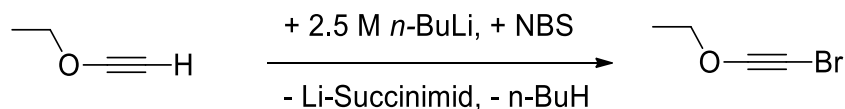
Zyklovoltammogramme wurden mit Hilfe eines Ametek VersaSTAT 3 aufgenommen.

Details zu DFT-Rechnungen

Sofern nicht anders angegeben, wurden die Rechnungen mithilfe des Gaussian09-Programmpakets auf b3lyp-DFT-Niveau unter Verwendung eines 6-31G(d,p)-Basissatzes durchgeführt.^[71] Für das Wolframmetallzentrum wurde ein ECP der Stuttgart Gruppe verwendet. Optimierte Strukturen wurden durch Frequenzanalysen als Minima abgesichert. NTOs wurden durch NTO-Analysen erhalten.

4.3 Darstellung der Verbindungen

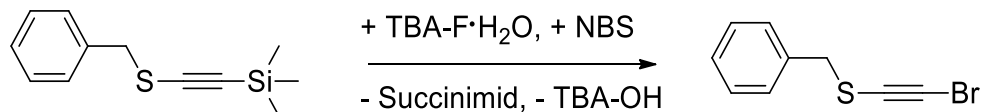
4.3.1 Darstellung von 1-Bromo-2-ethoxyethin (2)



Ethylethynylether (50 wt-% in *n*-Hexane, 100 mg, 2.82 mmol) werden in 20 mL THF aufgenommen. Die Lösung wird auf -78°C abgekühlt und unter Rühren tropfenweise mit *n*-BuLi (2.5 M, 1.3 mL) versetzt. Nach 15 min Rühren wird die Reaktionslösung auf -40°C erwärmt. Anschließend wird *N*-Bromsuccinimid (55 mg, 1.1 mmol) im Gegenstrom hinzugegeben. Die Lösung wird einen weiteren Tag bei -40°C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert. Das Alkin wird mittels *n*-Pentan extrahiert und der Niederschlag mit Hilfe einer Bananenfritte abgetrennt. Das Lösungsmittel wird erneut abdestilliert. Das Produkt wird als oranges Öl erhalten. Ausbeute: 150 mg (15 %).

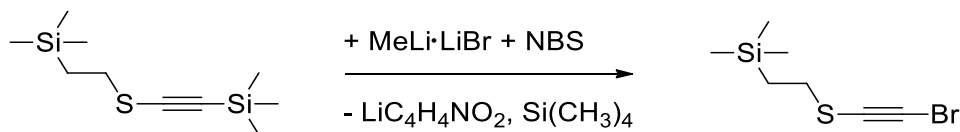
^1H NMR (d_8 -THF, 500 MHz, 258 K): δ (ppm) = 4.94 (q, 2 H, OCH_2CH_3), 2.14 (t, 3 H, CH_2CH_3); ^{13}C NMR (d_8 -THF, 125.1 MHz, 158 K): δ (ppm) = 86.5 (OCC), 75.6 (OCH_2), 14.8 (CH_2CH_3), 1.8 (CCBr).

4.3.2 Darstellung von Benzyl(bromoethinyl)sulfan (3)



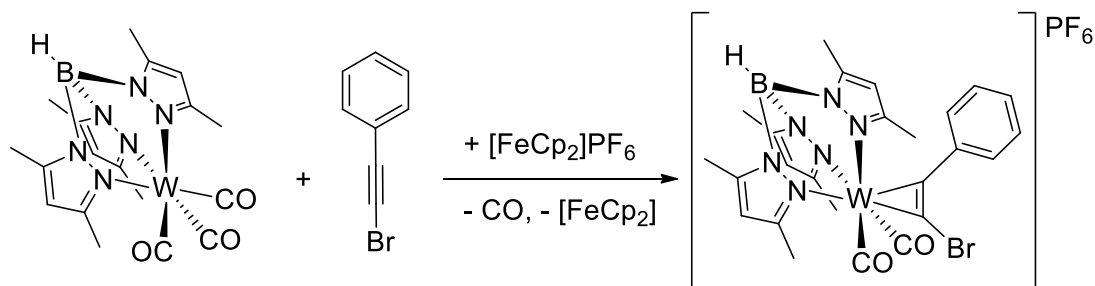
Benzyl(trimethylsilyl)ethynyl)sulfan (8.83 g, 40 mmol) wird in 120 mL THF aufgenommen. Eine Lösung von Tetrabutylammoniumfluorid-Monohydrat (11.2 g, 40 mmol) in 20 mL THF wird bei 0°C zur Alkinlösung gegeben. Es erfolgt ein Farbumschlag von orange zu dunkelbraun. Die Reaktionslösung wird weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend *N*-Bromsuccinimid (7.13 g, 40 mmol) hinzugegeben. Es tritt ein erneuter Farbumschlag zu orange auf. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird anschließend bis auf ein Minimum eingeeengt und auf eine Sillica-Säule übertragen. Das Produkt wird mit einem CH₂Cl₂/Hexan (1:9) Gemisch bei einem *R_f*-Wert von 0.53 eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man das Produkt als oranges Öl. Ausbeute: 6.3 g (69 %).

EA % ber. (gef.): C 47.59 (48.71), H 3.11 (3.58), S 14.12 (14.21). **¹H NMR** (300 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 7.40 - 7.32 (m, 5 H, Ph-H), 3.89 (s, 2 H; CH₂S); **¹³C NMR** (62.90 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 136.2 (Ph-C_{ipso}), 128.9, 128.6, 127.9 (Ph-C), 68.9 (BrCCS), 51.8 (BrCCS), 39.6 (CH₂); **MS (EI):** *m/z* ber. für C₉H₇⁷⁹BrS⁺: 225.945, C₉H₇⁸¹BrS⁺: 227.943 [M*]; gef.: 225.945 [M*(⁷⁹Br)], 227.943 [M*(⁸¹Br)], 147 [M-⁸¹Br], 91 (C₇H₇⁺).

4.3.3 Darstellung von Benzyl(bromoethinyl)sulfan (**4**)

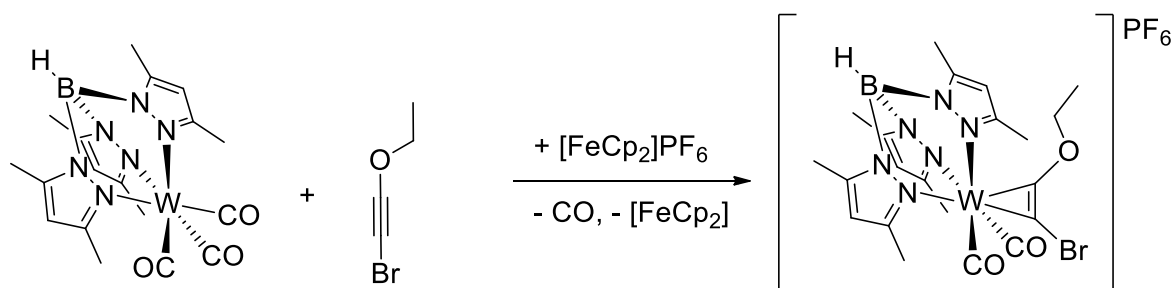
Zu einer Lösung von Trimethylsilyl(trimethylsilylethylethynyl)sulfan (3 g, 13 mmol) in 100 mL THF wird eine 1,5 M MeLi·LiCl/Et₂O-Lösung (12.2 mL, 1.2Äq.) bei –78°C getropft und für weitere 15 min auf Temperatur gehalten, bevor die Lösung eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt wird. Anschließend wird *N*-Bromsuccinimid (2.78 g, 15.6 mmol) 1.2 Äq) hinzugegeben. Es tritt ein Farbumschlag von orange über rot und violett zu braun auf. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das Produkt mit 3×20 mL *n*-Hexan extrahiert und filtriert. Zur weiteren Aufreinigung kann das Produkt säulenchromatografisch mit *n*-Hexan als Laufmittel auf einer Silca-Säule aufgearbeitet werden. Ausbeute: 1.6 g (52 %).

EA % ber. (gef.): C 35.44 (36.24), H 5.52 (5.83), S 13.52 (14.09); **¹H NMR** (300 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ (ppm) = 2.82 (m, 2 H, CH₂S), 1.01 (m, 2 H, CH₂Si), 0.04 (s, 9 H, (CH₃)₃Si); **¹³C NMR** (CDCl₃, 75.47 MHz, 300 K): δ = 82.7 (CCS), 50.5 (CCBr), 31.9 (CH₂S), 17.8 (CH₂Si), –1.7 ((CH₃)₃Si).

4.3.4 Darstellung von $[Tp'W(CO)_2-\eta^2-C_2(Br)(C_6H_5)]PF_6$ (**5-PF₆**)

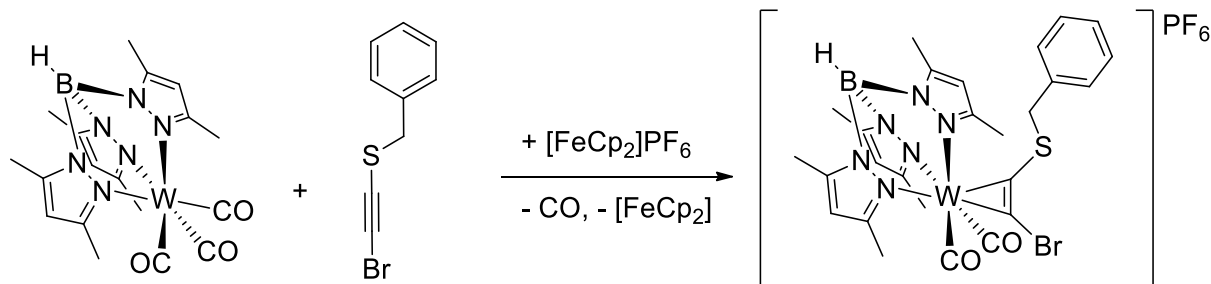
Eine Suspension von $[Tp'W(CO)_3]$ (7.98 g, 14.1 mmol) in 100 mL CH_2Cl_2 wird mit 1-Bromoethynylbenzen (2.55 g, 14.1 mmol) versetzt und für 5 Minuten gerührt. Anschließend wird $[FeCp_2]PF_6$ (4.67 g, 14.1 mmol) portionsweise hinzugegeben. Die nun entstandene Reaktionslösung färbt sich allmählich grün. Es wird für weitere 12 Stunden gerührt und anschließend das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird mit 20 mL Toluol und 3×20 mL Et_2O gewaschen. Anschließend wird der Rückstand in 20 mL CH_2Cl_2 gelöst und mit 200 mL Et_2O überschichtet. Einkristalle werden mittels Gasphasendiffusion von Et_2O in eine CH_2Cl_2 Lösung des Produktes erhalten. Ausbeute: 6.7 g (55 %).

EA % ber. (gef.): C 34.79 (34.34), H 3.15 (3.07), N 9.74 (9.58); **¹H NMR** ($CDCl_3$, 300 MHz, 298 K): δ (ppm) = 7.73 – 7.68 (m, 1 H, Ph-H), 7.49 – 7.44 (m, 2 H, Ph-H), 7.22 – 7.20 (m, 2 H, Ph-H), 6.20 (s, 1 H, CH(CCH₃)₂), 5.99 (s, 2 H, CH(CCH₃)₂), 2.70 (s, 3 H, CH₃), 2.66 (s, 6 H, CH₃), 2.46 (s, 3 H, CH₃), 1.37 (s, 6 H, CH₃); **¹³C NMR** ($CDCl_3$, 62.9 MHz, 298 K): δ = 223.6 (WCPh), 214.4 (WCO, $^1J_{W,C}$ = 56.0 Hz), 180.9 (WCBr), 155.6, 151.5, 150.9, 147.9 (CH(CCH₃)₂), 136.5 (Ph-C_{ipso}), 133.1, 132.1, 130.1 (Ph-C), 110.6, 109.0 (CH(CCH₃)₂), 16.4, 15.5, 13.2, 12.6 (CH(CCH₃)₂); **³¹P NMR** ($CDCl_3$, 121.49 MHz, 300 K): δ (ppm) = 144.4 (sept, PF_6 , $^1J_{P,F}$ = 854.1 Hz); **IR** (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2567 (w, BH), 2066 (s, CO), 1995 (s, CO), 1667 (w, CC), 1544 (m, Pyr); **MS** (ESI-TOF/MS): m/z ber. für $C_{25}H_{27}BBrN_6O_2W^+$: 719.10 [M^+], gef.: m/z = 719.11 [M^+].

4.3.5 Darstellung von $[Tp'W(CO)_2-\eta^2-CC(Br)(OEt)]PF_6$ (**6-PF₆**)

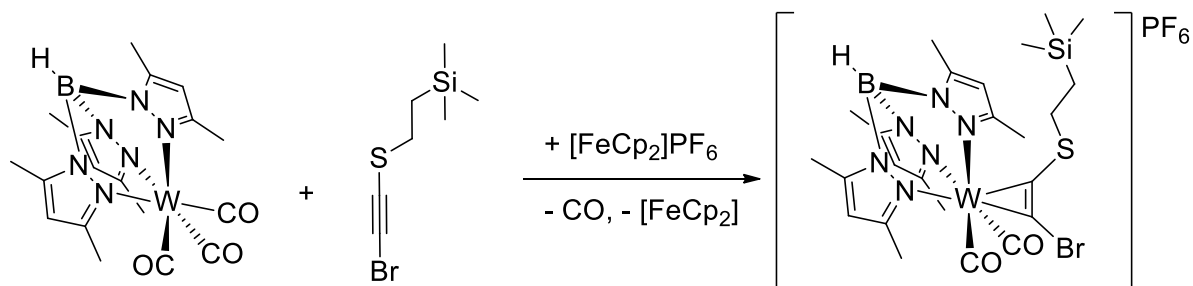
1 mmol $Tp'W(CO)_3$ (0,565 g) werden in 20 mL CH_2Cl_2 gelöst und auf $-40^\circ C$ gekühlt. In einem zweiten Kolben werden 1 mmol der Verbindung **2** in 5 mL CH_2Cl_2 bei $-40^\circ C$ aufgenommen. Die Lösung wird bei $-40^\circ C$ zur Suspension gegeben und für einige Minuten gerührt. Anschließend erfolgt die Zugabe von $[FeCp_2]PF_6$. Die Reaktionslösung wird sehr langsam auf Raumtemperatur gebracht, wobei sich die Lösung intensiv grün färbt. Nach Beendigung der Reaktion (IR-Kontrolle) wird das Lösungsmittel abdestilliert und zwei Mal mit 20 mL Et_2O gewaschen. Der grüne Rückstand wird in 3 mL CH_2Cl_2 aufgenommen und mit der zehnfachen Menge Et_2O überschichtet. Die grünen Kristalle werden bei vermindertem Druck getrocknet. Ausbeute: 731 mg (88 %).

1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, 298 K): δ (ppm) = 6.11 (s, 3 H, $\underline{CH}(CCH_3)$), 4.89 (s {verbreitert}, 1 H, \underline{BH}), 3.48 (q, 2 H, $\underline{OCH_2CH_3}$), 2.59 (s, 3 H, $\underline{CCH_3}$), 2.54 (s, 6 H, $\underline{CCH_3}$), 2.40 (s, 3 H, $\underline{CCH_3}$), 1.94 (s, 6 H, $\underline{CCH_3}$), 1.21 (t, 3 H, $\underline{OCH_2CH_3}$) **^{13}C -NMR** ($CDCl_3$, 75.6 MHz, 298 K): δ (ppm) = 212.41 (\underline{CO}), 154.88 ($\underline{C\equiv CO}$), 152.09 ($\underline{CH}(\underline{CCH_3})_2$), 150.16 ($\underline{CH}(\underline{CCH_3})_2$), 147.48 ($\underline{C\equiv CBr}$), 110.13, 108.86 ($\underline{CH}(CCH_3)_2$), 65.84 ($\underline{OCH_2CH_3}$), 16.19, 15.71, 15.39, 15.18 ($\underline{CH}(CCH_3)$), 13.13, 12.55 ($\underline{OCH_2CH_3}$); **IR** (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2156 (w, \underline{BH}), 2076 (s, $\underline{C\equiv O}$), 2002 (s, $\underline{C\equiv O}$), 1546 (m, Pyr); **MS** (ESI-TOF/MS): m/z ber. für $C_{21}H_{27}BBN_6O_3W^+$: 685.09 [M^+], gef.: m/z = 685.09 [M^+].

4.3.6 Darstellung von $[Tp'W(CO)_2-\eta^2-C_2(Br)(SBn)]PF_6$ (7- PF_6)

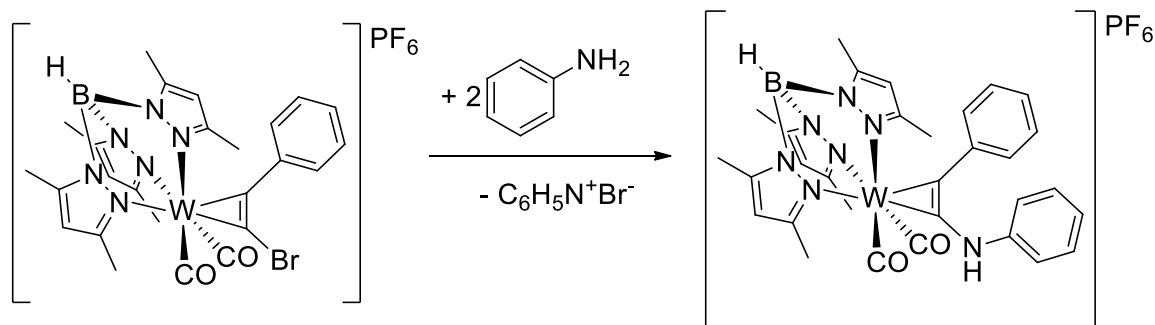
3 (1.0 g, 4.4 mmol) wird über eine Spritze zu einer Suspension von $[Tp'W(CO)_3]$ (2.5 g, 4.4 mmol) gegeben und fünf Minuten gerührt. Anschließend wird $[FeCp_2]PF_6$ (1.46 g, 4.4 mmol) als Feststoff in kleinen Portionen hinzugegeben. Es erfolgt eine Farbveränderung von gelb zu grün unter Gasentwicklung. Die Reaktionslösung wird weitere 12 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird mit 20 mL Toluol und 3×20 mL Et_2O gewaschen. Anschließend wird der Feststoff mit 15 mL CH_2Cl_2 gelöst und mit 120 mL Et_2O überschichtet. Einkristalle werden über eine Gasphasendiffusion desselben Lösungsmittelgemisches erhalten. Ausbeute: 1.6 g (52 %).

EA % ber. (gef.): C 34.35 (34.46), H 3.22 (3.16), N 9.24 (8.92); **1H NMR** (500 MHz, 213 K, $CDCl_3$): Isomer A: δ = 7.33 (s, 1 H, Ph-H), 7.28–7.26 (s, 2 H, Ph-H), 6.86–6.84 (m, 2 H, Ph-H), 6.20 (s, 2 H, CH(CCH_3)₂), 6.02 (s, 1 H, CH(CCH_3)₂), 3.16 (s, 2 H, CH₂S), 2.68 (s, 3 H, CH₃), 2.53 (s, 6 H, CH₃), 2.39 (s, 3 H, CH₃), 1.84 (s, 6 H, CH₃); Isomer B: δ = 7.33 (s, 1 H, Ph-H), 7.30–7.28 (m, 2 H, Ph-H), 6.84–6.82 (s, 1 H, Ph-H), 6.21 (s, 1 H, CH(CCH_3)₂), 6.14 (s, 1 H, CH(CCH_3)₂), 4.83 (s, 2 H, CH₂S), 2.60 (s, 3 H, CH₃), 2.48 (s, 5 H, CH₃), 2.46 (s, 1 H, CH₃), 2.63 (s, 3 H, CH₃), 2.27 (s, 1 H, CH₃), 1.66 (s, 5 H, CH₃); **^{13}C NMR** (125.8 MHz, 213 K, $CDCl_3$): Isomer A: δ = 219.8 (WCS), 213.2 (WCO), 177.6 (WCB), 151.7, 151.1, 147.4, 146.8 (CH(CCH_3)₂), 132.1 (Ph-C_{ipso}), 129.1, 128.5 (Ph-C), 110.2, 108.2 (CH(CCH_3)₂), 41.1 (CH₂S), 15.2, 15.0, 12.6, 12.6 (CH₃); Isomer B: 219.9 (WCS), 212.0 (WCO), 179.9 (WCB), 155.1, 154.6, 152.4, 150.3, 149.9, 149.6 (CCH₃), 133.9 (Ph-C_{ipso}), 128.9, 128.5, 128.3 (Ph-C), 110.0, 108.4 (CH(CCH_3)₂), 42.0 (CH₂S), 16.4, 16.3, 16.0, 13.3, 13.2, 13.0 (CH₃); **^{31}P NMR** (202.6 MHz, 213 K, $CDCl_3$): δ = -144.52 (sept, 1 P, $^1J_{P,F}$ = 714.11 Hz); **IR** (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ = 2568 (m, BH), 2062 (s, CO), 1993 (s, CO), 1542 (m, Pyr); **MS (ESI)**: m/z ber. für $C_{26}H_{29}BBnN_6O_2SW^+$: 765.11 [M^*]; gef.: 765.11 [M^*].

4.3.7 Darstellung von $[Tp'W(CO)_2-\eta^2-C_2(Br)(SC_2H_4SiMe_3)]PF_6$ (**8-PF₆**)

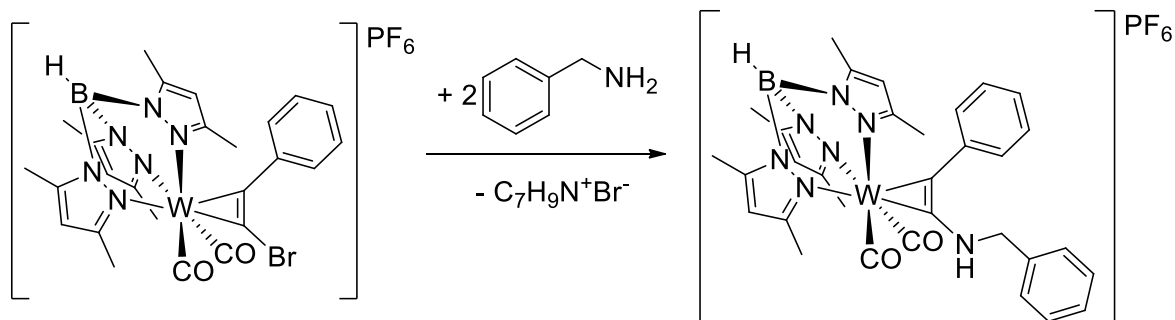
Eine Suspension von $[Tp'W(CO)_3]$ (4.23 g, 7.45 mmol) in 100 mL CH_2Cl_2 wird mit **4** (1.73 g, 7.45 mmol) versetzt und für 5 Minuten gerührt. Anschließend wird $[FeCp_2]PF_6$ (2.16 g, 7.45 mmol) portionsweise hinzugegeben. Die nun entstandene Reaktionslösung färbt sich allmählich grün. Es wird für weitere 12 Stunden gerührt und anschließend das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird mit 20 mL Toluol und 3×20 mL Et_2O gewaschen. Anschließend wird der Rückstand in 20 mL CH_2Cl_2 gelöst und mit 200 mL Et_2O überschichtet. Einkristalle werden mittels Gasphasendiffusion von Et_2O in eine CH_2Cl_2 Lösung des Produktes erhalten. Ausbeute: 5.4 g (79 %).

EA % ber. (gef.): 31.36 (31.69), 3.83 (3.71), 9.14 (9.11). **¹H NMR** ($CDCl_3$, 300 MHz, 298 K): δ = 6.17 (s, 1 H, $\underline{CH}(CCH_3)_2$), 6.11 (s, 2 H, $\underline{CH}(CCH_3)_2$), 2.67 (s, 3 H, $\underline{CCH_3}$), 2.55 (s, 6 H, $\underline{CCH_3}$), 2.42 (s, 3 H, $\underline{CCH_3}$), 2.08 (m, broad, 2 H, $\underline{CH_2S}$), 1.79 (s, 6 H, $\underline{CCH_3}$), 0.55 (m, broad, 2 H, $\underline{CH_2Si}$), -0.16 (s, 9 H, $(\underline{CH_3})_3Si$); **¹³C NMR** ($CDCl_3$, 62.9 MHz, 300 K): δ = 221.8 (\underline{WCS}), 212.4 (\underline{WCO}), 179.2 (\underline{WCB}), 155.4, 152.3, 150.7, 147.7 ($\underline{CCH_3}$), 110.5, 108.5 ($\underline{CH}(CCH_3)_2$), 33.4 ($\underline{CH_2S}$), 16.3 ($\underline{CCH_3}$), 16.1 ($\underline{CH_2Si}$), 15.0, 13.2, 12.6 ($\underline{CCH_3}$), -2.4 ($(\underline{CH_3})_3Si$); **³¹P NMR** ($CDCl_3$, 121.49 MHz, 300 K): δ = -144.3 (sept, $\underline{PF_6}$); **IR** (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ = 2567 (w, BH), 2062 (s, CO), 1993 (s, CO), 1543 (m, Pyr); **MS (ESI-TOF/MS)**: m/z ber. für $C_{24}H_{35}BBrN_6O_2SSiW^+$: 775.11 [M^+], gef.: m/z = 775.11 [M^+].

4.3.8 Darstellung von $[Tp'W(CO)_2-\eta^2-C_2(NHC_6H_5)(C_6H_5)]PF_6$ (**11-PF₆**)

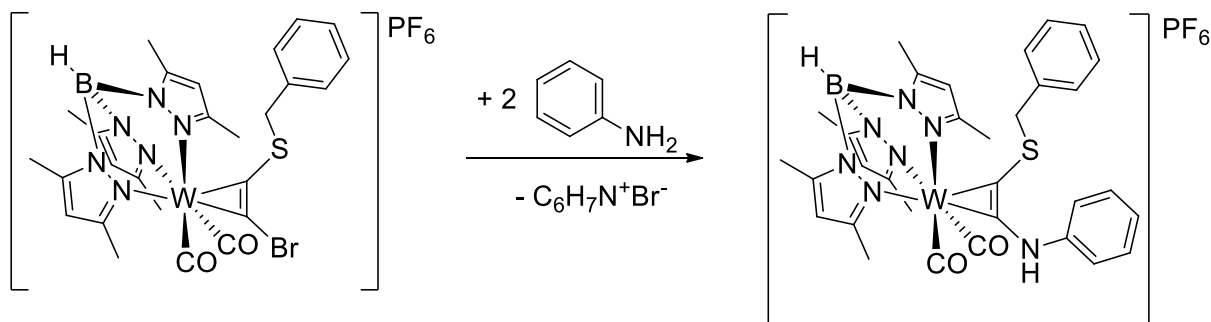
Eine Lösung von **5-PF₆** (0.5 g, 0.58 mmol) wird in 10 mL CH₂Cl₂ gelöst und tropfenweise mit Benzylamin (0.13 mL, 1.16 mmol) bei 0°C versetzt. Die Reaktion ist nach drei Tagen Rühren (IR Verfolgung) bei Raumtemperatur beendet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert. Der Rückstand wird mit Toluol suspendiert und über eine G3 Umkehrfritte filtriert. Der Rückstand wird mit ein wenig Toluol gewaschen und anschließend mit CH₂Cl₂ extrahiert. Das Lösungsmittel wird eingeeengt und mit Et₂O überschichtet. Das Produkt wird als grüner, kristalliner Feststoff erhalten. Ausbeute: 203 mg (39 %).

EA % ber. für C₃₁H₃₃BF₆N₇O₂PW·CH₂Cl₂ (gef.): C 40.03 (40.35), H 3.67 (3.60), N 10.21 (10.29); **¹H NMR** (CDCl₃, 300 MHz, 298 K): δ (ppm) = 11.13 (s, 1 H, NH-Ph), 8.20 – 8.17 (m, 2 H, Ph-H), 7.82 – 7.76 (m, 2 H, Ph-H), 7.68 – 7.65 (m, 1 H, Ph-H), 6.96 – 6.83 (m, 3 H, Ph-H), 6.49 – 6.46 (m, 2 H, Ph-H), 6.10 (s, 1 H, CH(CCH₃)₂), 5.69 (s, 2 H, CH(CCH₃)₂), 2.83 (s, 3 H, CH₃), 2.52 (s, 6 H, CH₃), 2.43 (s, 3 H, CH₃), 1.64 (s, 6 H, CH₃); **¹³C NMR** (CDCl₃, 62.90 MHz, 298 K): δ (ppm) = 215.4 (WCO), 203.0 (WCNH), 198.2 (WCPh), 154.6, 151.9, 148.6, 146.5 (CH(CCH₃)₂), 139.8, 134.8, 133.3, 130.9, 130.4, 129.3, 128.5, 125.8, 119.3 (Ph-C), 109.4, 108.0 (CH(CCH₃)₂), 16.5, 14.9, 13.1, 12.3 (CH(CCH₃)₂); **IR** (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2562 (w, BH), 2044 (s, CO), 1968 (s, CO), 1620, 1602 (w, CC/CN), 1543 (m, Pyr); **MS** (ESI-TOF/MS): *m/z* ber. für C₃₁H₃₃BN₇O₂W⁺: 730.23 [M⁺], gef.: *m/z* = 730.23 [M⁺].

4.3.9 Darstellung von $[Tp^*W(CO)_2-\eta^2-C_2(NHBn)(C_6H_5)]PF_6$ (**12-PF₆**)

Eine Lösung von **5-PF₆** (0.5 g, 0.58 mmol) wird in 10 mL CH₂Cl₂ gelöst und tropfenweise mit Benzylamin (0.13 mL, 1.16 mmol) bei 0°C versetzt. Die Reaktion ist nach vier Stunden Rühren (IR Verfolgung) bei Raumtemperatur beendet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert. Der Rückstand wird mit Toluol suspendiert und über eine G3 Umkehrfritte filtriert. Der Rückstand wird mit ein wenig Toluol gewaschen und anschließend mit CH₂Cl₂ extrahiert. Das Lösungsmittel wird eingeeengt und mit Et₂O überschichtet. Das Produkt wird als grüner, kristalliner Feststoff erhalten. Ausbeute: 312 mg (61 %).

EA % ber. (gef.): C 43.22 (43.51), H 3.97 (4.02), N 11.03 (10.94); **¹H NMR** (CDCl₃, 500 MHz, 298 K): δ (ppm) = 9.82 (s, 1 H, NHCH₂), 8.19 – 8.18 (m, 2 H, Ph-H), 7.73 – 7.70 (m, 2 H, Ph-H), 7.2 (m, 3 H, Ph-H), 6.88 – 6.87 (m, 2 H, Ph-H), 6.1 (s, 1 H, CH(CCH₃)₂), 5.90 (s, 2 H, CH(CCH₃)₂), 3.83 (s, 2 H, NHCH₂), 2.83 (s, 3 H, CH₃), 2.56 (s, 6 H, CH₃), 2.45 (s, 3 H, CH₃), 1.64 (s, 3 H, CH₃); **¹³C-IG NMR** (CDCl₃, 125.76 MHz, 298 K): δ (ppm) = 215.7 (WCO, ¹J_{W,C} = 67.9 Hz), 204.2 (WCPh), 192.6 (WCN), 154.6, 152.1, 148.6, 146.6 (CH(CCH₃)₂), 135.9, 134.7 (Ph-C_{ipso}), 133.0 (Ph-C), 131.5 (2 C, Ph-C), 130.0 (2 C, Ph-C), 128.4 (2 C, Ph-C), 127.6 (1 C, Ph-C), 127.6 (2 C, Ph-C), 109.3, 108.1 (CH(CCH₃)₂), 54.0 (NHCH₂), 16.3, 14.7, 13.0, 12.5 (CH(CCH₃)₂); **³¹P NMR** (CDCl₃, 121.49 MHz, 300 K): δ (ppm) = 144.1 (sept, PF₆, ¹J_{P,F} = 711.9 Hz); **IR** (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2560 (w, BH), 2041 (s, CO), 1965 (s, CO), 1679 (m, CC/CN), 1543 (m, Pyr); **MS** (ESI-TOF/MS): *m/z* ber. für C₃₂H₃₅BN₇O₂W⁺: 744.25 [M⁺], gef.: *m/z* = 744.25 [M⁺].

4.3.10 Darstellung von $[Tp^*W(CO)_2-\eta^2-C_2(NHC_6H_5)(SBn)]PF_6$ (**13-PF₆**)

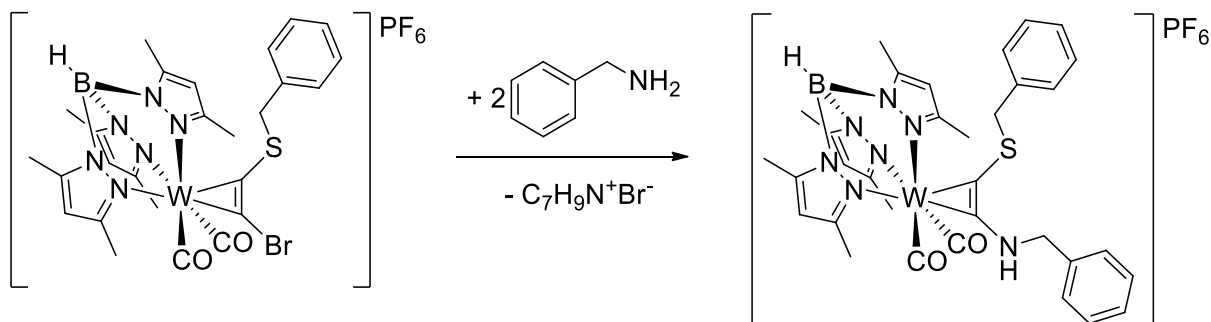
Zu einer Lösung von **x** (5.5 g, 6.05 mmol) in 60 mL CH_2Cl_2 werden 2 Äquivalente Benzylamin (1.32 mL, 12.1 mmol) bei $0^\circ C$ hinzuge tropft. Anschließend wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur gebracht. Es erfolgt eine Farbänderung von grün zu braungrün. Die Reaktionslösung wird für weitere 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert. Anschließend wird der Rückstand mit Toluol suspendiert und über eine G4 Umkehrfritte filtriert. Der Rückstand wird erneut mit 10 mL Toluol gewaschen. Anschließend wird der Rückstand mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die Lösung wird eingeeengt und mit Et_2O überschichtet. Das Produkt wird als kristalliner, grüner Feststoff erhalten. Ausbeute: 2.37 g (42 %).

EA % ber. für $C_{32}H_{35}BF_6N_7O_2PSW \cdot CH_2Cl_2$ ber. (gef.): C 39.39 (39.59), H 3.71 (3.82), N 9.74 (9.60); **1H NMR** (CD_2Cl_2 , 500 MHz, 298 K): zwei Isomere im Verhältnis A:B = 3:1: δ (ppm) = 7.61 – 6.86 (m, 13.3 H, Ph-H, nicht aufgelöst), 6.13 (s, 2.1 H, CH(CCH_3)₂, nicht aufgelöst), 6.08 (s, 1.2 H, CH(CCH_3)₂, nicht aufgelöst), *Isomer A*: 10.85 (s, 1 H, NHCH₂), 3.05 (s, 2 H, NHCH₂), 2.70 (s, 3 H, CH₃), 2.55 (s, 6 H, CH₃), 2.45 (s, 3 H, CH₃), 1.99 (s, 6 H, CH₃); *Isomer B*: 10.80 (s, 1 H, NHCH₂), 5.02 (s, 2 H, NHCH₂), 2.68 (s, 3 H, CH₃), 2.50 (s, 6 H, CH₃), 2.42 (s, 3 H, CH₃), 1.67 (s, 6 H, CH₃); **^{13}C NMR** (CD_2Cl_2 , 125.76 MHz, 298 K): δ (ppm) = 142.8, 139.9, 136.3, 134.3 (Ph-C_{ipso}, nicht aufgelöst für Isomer A und B), 130.0, 129.6, 129.5, 129.2, 129.1, 128.8, 127.0, 126.5, 121.4, 119.8 (Ph-C, nicht aufgelöst für Isomer A und B), *Isomer A*: 215.0, 214.7 (WCO), 206.2 (WCS), 182.7 (WCN), 155.6, 153.1, 149.7, 147.5 (CH(CCH_3)₂), 109.6, 108.3 (CH(CCH_3)₂), 42.1 (SCH₂), 16.5, 15.5, 13.4, 13.0 (CH₃), *Isomer B*: 215.2, 214.1 (WCO), 201.8 (WCS), 192.6 (WCN), 154.9, 152.8, 149.3, 147.2 (CH(CCH_3)₂), 109.6, 108.4 (CH(CCH_3)₂), 42.2 (SCH₂), 16.6, 15.3, 13.4, 12.7 (CH₃); **IR** (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2562 (w, BH), 2050 (s, CO), 1974 (s, CO), 1649 (w, CC/CN), 1595

Anhang

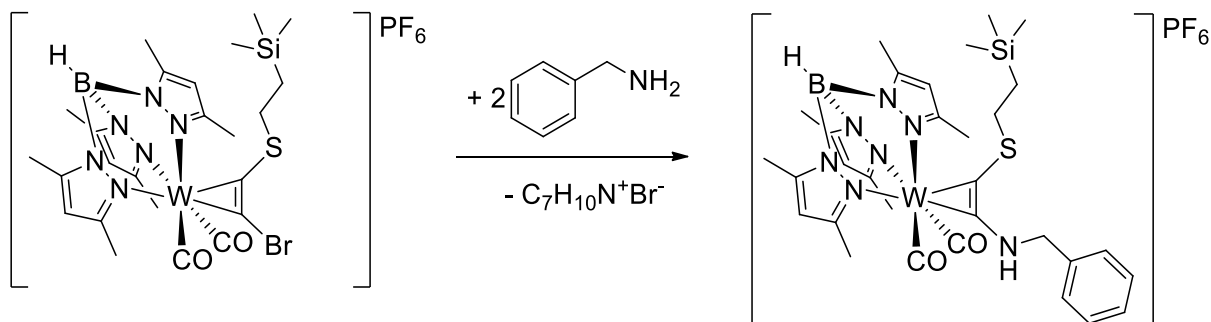
(w, CC/CN), 1543 (m, Pyr); **MS** (ESI-TOF/MS): m/z ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{BN}_7\text{O}_2\text{W}^+$: 776.22 [M^+],
gef.: $m/z = 776.22$ [M^+].

4.3.11 Darstellung von $[Tp'W(CO)_2\eta^2-C_2(SBn)(NHBn)]PF_6$ (**14-PF₆**)



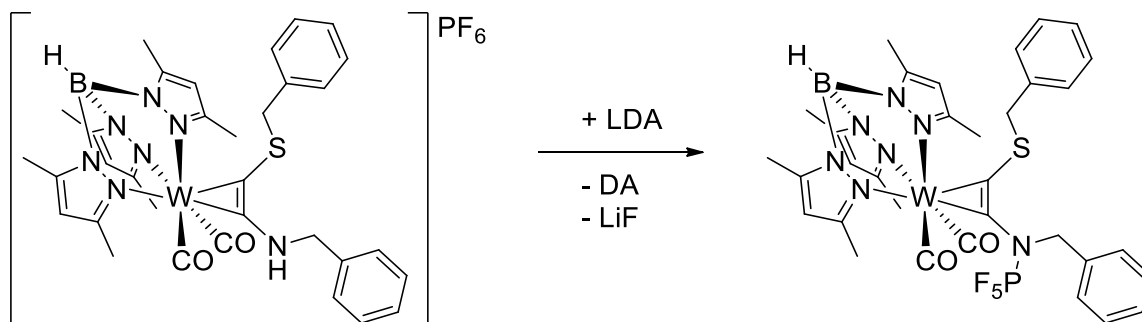
Zu einer Lösung von **7**-PF₆ (5.5 g, 6.05 mmol) in 60 mL CH₂Cl₂ werden 2 Äquivalente Benzylamin (1.32 mL, 12.1 mmol) bei 0°C hinzugegeben. Anschließend wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur gebracht. Es erfolgt eine Farbänderung von grün zu braungrün. Die Reaktionslösung wird für weitere 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert. Anschließend wird der Rückstand mit Toluol suspendiert und über eine G4 Umkehrfritte filtriert. Der Rückstand wird erneut mit 10 mL Toluol gewaschen. Anschließend wird der Rückstand mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die Lösung wird eingedunstet und mit Et₂O überschichtet. Das Produkt wird als kristalliner, grüner Feststoff erhalten. Ausbeute: 2.37 g (42 %).

EA % ber. (gef.): C 42.37 (42.23), H 3.99 (3.94), N 10.48 (10.11); **¹H NMR** (300 MHz, 298 K, CDCl₃): δ = 8.74 (s, 1H, NH) 7.42-7.08 (m, 8H, Ph-H), 6.82 (m, 2H, Ph-H), 6.0 (m, 3H, CH(CCH₃)₂), 4.94 (m, 2H, NCH₂), 3.03 (s, 2H, SCH₂), 2.64 (s, 3H, CH(CH₃)₂), 2.48 (s, 6H, CH(CH₃)₂) 2.39 (s, 3H, CH(CH₃)₂), 1.80 (s, 6H, CH(CH₃)₂); **¹³C NMR** (62.9 MHz, 298 K, CDCl₃): δ = 213.2 (WCO), 207.0 (WCS), 184.8 (WCN), 154.9, 152.7, 148.4, 146.2 (CH(CCH₃)₂), 137.4, 133.8 (Ph-C_{ipso}), 129.2, 129.01, 128.8, 128.4, 128.3, 128.1, 127.9 (Ph-C), 109.1, 108.0, 107.7 (CH(CH₃)₂), 56.0 (NHCH₂), 41.5 (SCH₂), 16.1, 14.5, 13.0, 12.6 (CH₃); **³¹P NMR** (101.3 MHz, 298 K, CDCl₃): δ = -144.04 (sept, 1 P, ¹J_{P,F} = 713.6 Hz); **IR** (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ = 2565 (m, BH), 2039 (s, CO), 1952 (s, CO), 1652 (m, CN), 1546 (m, Pyr); **MS (ESI)**: *m/z* ber. für C₃₃H₃₇BN₇O₂SW⁺: 773 [M*]; gef.: 773 [M*].

4.3.12 Darstellung von $[Tp^*W(CO)_2-\eta^2-C_2(SBn)(NHC_2H_4SiMe_3)]PF_6$ (**15-PF₆**)

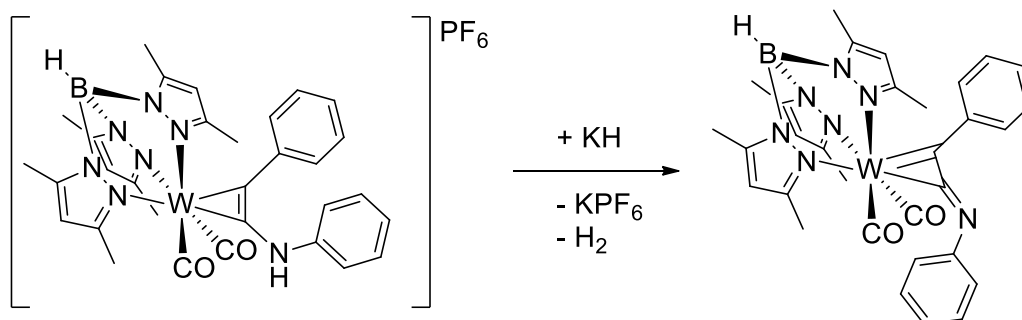
Eine Lösung von **8**-PF₆ (3.00 g, 3.26 mmol) wird in 50 mL CH₂Cl₂ gelöst und tropfenweise mit Benzylamin (0.71 mL, 6.53 mmol) bei 0°C versetzt. Die Reaktion ist nach zwei Stunden Rühren (IR Verfolgung) bei Raumtemperatur beendet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert. Der Rückstand wird mit Toluol suspendiert und über eine G3 Umkehrfritte filtriert. Der Rückstand wird mit ein wenig Toluol gewaschen und anschließend mit CH₂Cl₂ extrahiert. Das Lösungsmittel wird eingeeengt und mit Et₂O überschichtet. Das Produkt wird als grüner, kristalliner Feststoff erhalten. Ausbeute: 1.62 g (53 %).

EA % ber. (gef.): C 39.38 (39.08), H 4.58 (4.50), N 10.37 (10.34); **¹H NMR** (CDCl₃, 500 MHz, 300 K): δ = 8.57 (t, 1 H, NHBn), 7.38 (m, 2 H, Ph-H), 7.32 (m, 2 H, Ph-H), 7.27 (m, 1 H, Ph-H), 5.98 (s, 1 H, CH(CCH₃)₂), 5.92 (s, 2 H, CH(CCH₃)₂), 4.96 (d, 2 H, NHCH₂Ph), 2.60 (s, 3 H, CH₃), 2.46 (s, 6 H, CH₃), 2.37 (s, 3 H, CH₃), 1.90 (m, 2 H, CH₂S), 1.73 (s, 6 H, CH₃), 0.47 (m, 2 H, CH₂SiMe₃), -0.21 (s, 9 H, Si(CH₃)₃); **¹³C NMR** (CDCl₃, 125.76 MHz, 300 K): δ = 213.5 (WCO), 208.4 (WCS), 185.5 (WCNHBN), 154.8, 152.9, 148.3, 146.1 (CCH₃), 137.6 (Ph-C_{ipso}), 128.8, 128.0, 127.9 (Ph-C), 109.1, 107.6 (CH(CCH₃)₂), 55.9 (CH₂N), 32.9 (CH₂S), 16.0 (CH₃), 15.9 (CH₂Si), 14.8, 12.9, 12.60 (CH₃), -2.4 ((CH₃)₃Si); **IR** (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ = 2562 (w, BH), 2037 (s, CO), 1958 (s, CO), 1649 (m, CC/CN), 1543 (m, Pyr); **MS** (ESI-TOF/MS): m/z ber. für C₃₁H₄₃BN₇O₂SSiW⁺: 800.26 [M⁺], gef.: m/z = 800.26 [M⁺].

4.3.13 Darstellung von $[Tp^*W(CO)_2-\eta^2-C_2(NBnPF_5)(SBn)]$ (**16-PF₅**)

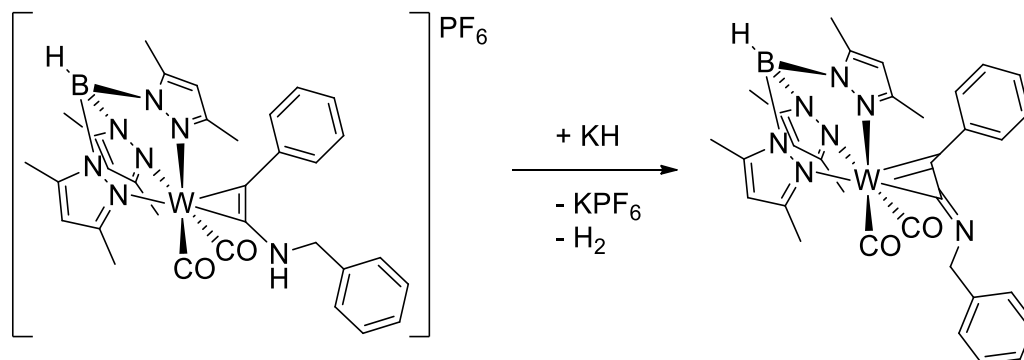
Lithiumdiisopropylamid wurde in 10 mL THF suspendiert und auf -78°C gekühlt. Eine Lösung von **14**-PF₆ in 5 mL THF wird tropfenweise zu der LDA Suspension gegeben. Es erfolgt ein Farbumschlag von grün zu braun. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert. Der ölig braungrüne Rückstand wird in Toluol aufgenommen und über Celite filtriert. Grüne Kristalle fallen aus der Toluol-Lösung nach mehreren Stunden aus.

¹H NMR (300 MHz, 298 K, CDCl₃): δ = 7.55 – 7.00 (Ph-H), 6.24 (s, 2 H, CH(CCH₃)₂), 6.18 (s, 1 H, CH(CCH₃)₂), 5.75 (d, 2 H, NCH₂), 2.78 (s, SCH₂), 2.69 (s, 3 H, CH(CCH₃)₂), 2.63 (s, 6 H, CH(CCH₃)₂), 2.53 (s, 3 H, CH(CCH₃)₂), 2.07 (s, 6 H, CH(CCH₃)₂); **³¹P NMR** (121.5 MHz, 298 K, CDCl₃): 131.36, 136.10, {142.16, 142.60}, {148.66, 149.09}, 155.16 (qi{d}, ¹J_{P,F} = 52.82).

4.3.14 Darstellung von $Tp'W(CO)_2-\eta^2-C_2(NC_6H_5)(C_6H_5)$ (**17**)

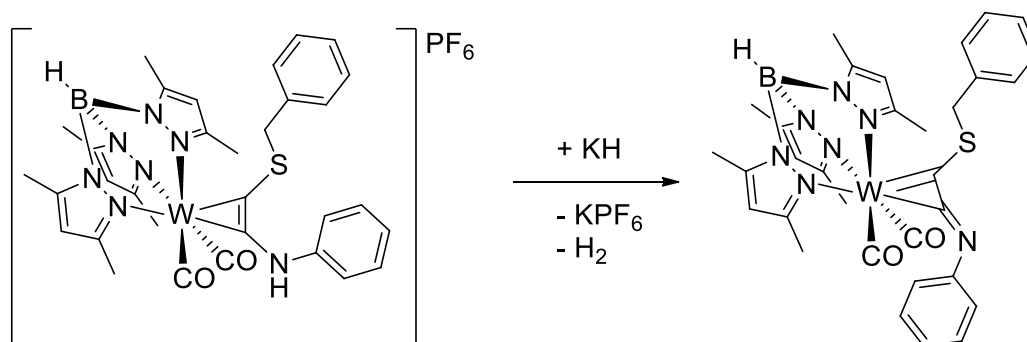
11-PF₆ (0.5 g, 0.57 mmol) wird in THF gelöst und anschließend mit festem Kaliumhydrid (25 mg, 1.1 Äq.) versetzt. Nach Rühren über Nacht wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird erneut in Toluol gelöst und im Kühlschrank für einige Stunden gekühlt. Nach Filtration über ein Filterpapier wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand getrocknet. Um Kristalle der Verbindung **X** zu erhalten, löst man das Produkt in 10 mL Acetonitril, engt auf ein Minimum ein und kristallisiert anschließend bei 6°C. Ausbeute: 0.356 (79 %).

EA % ber. für C₃₁H₃₂BN₇O₂W ber. (gef.): C 51.05 (51.08), H 4.42 (4.53), N 13.44 (13.95); **¹H NMR** (CDCl₃, 500 MHz, 298 K): δ (ppm) = 8.48 (d, 1 H, Ph-H), 7.67–7.55 (m, 2 H, Ph-H), 7.40 – 7.30 (m, 3 H, Ph-H), 7.15 – 7.05 (m, 3 H, Ph-H), 6.77 – 6.65 (m, 1 H, Ph-H), 5.90 (d, 1 H, CH(CCH₃)₂), 5.77 (s, 1 H, CH(CCH₃)₂), 5.55 (s, 1 H, CH(CCH₃)₂), 2.70 (s, 1 H, CH₃), 2.59 (s, 2 H, CH₃), 2.54 (s, 3 H, CH₃), 2.45 (s, 3 H, CH₃), 2.38 (s, 3 H, CH₃), 1.68 (s, 3 H, CH₃), 1.57 (s, 3 H, CH₃); **¹³C NMR** (CDCl₃, 125.8 MHz, 298 K): δ (ppm) = 238.7 (WCPh), 224.7 (WCO), 164.9 (WCN), 155.6 (Ph-C_{ipso}), 154.6 (CH(CCH₃)₂), 153.4 (Ph-C_{ipso}), 152.0 (Ph-C_{ipso}), 151.6 (CH(CCH₃)₂), 146.1 (CH(CCH₃)₂), 144.3 (CH(CCH₃)₂), 140.2 (Ph-C_{ipso}), 130.1, 129.2, 128.4, 128.3, 128.2, 127.4, 122.3, 122.1 120.0 (Ph-C), 108.0, 107.9, 107.2, 107.0 (CH(CCH₃)₂); **IR** (THF): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2556 (w, BH), 1988 (s, CO), 1905 (s, CO), 1684 (w, CC/CN), 1587 (w, CC/CN), 1543 (m, Pyr).

4.3.15 Darstellung von $Tp'W(CO)_2-\eta^2-C_2(NBn)(C_6H_5)$ (**18**)

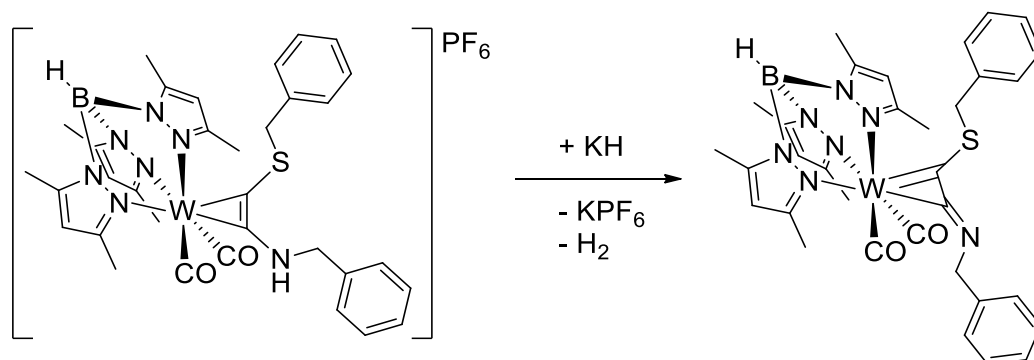
12- PF_6 (0.5 g, 0.56 mmol) wird in 20 mL THF gelöst und mit festem Kaliumhydrid (24 mg, 1.1 Äq) versetzt. Nach Rühren über Nacht, wird das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird erneut in Toluol gelöst und über ein Filter filtriert. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Für eine kristalline Probe von **18** löst man das Produkt in viel Acetonitril und engt anschließend auf ein Minimum ein. Ausbeute: 0.325 g (75 %).

EA % ber. für $C_{32}H_{34}BN_7O_2W \cdot 0.6 CH_2Cl_2$ (gef.): C 49.30 (49.30), H 4.47 (4.90), N 12.34 (12.08); **1H NMR** ($CDCl_3$, 250 MHz, 298 K): zwei Isomere im Verhältnis A:B = 6:1; δ (ppm) = 7.43 – 7.01(m, ~8 H, Ph-H), Isomer A: 7.64 – 7.60 (d, 2 H, Ph-H), 5.93 (s, 1 H, CH(CCH_3)₂), 5.77 (s, 2 H, CH(CCH_3)₂), 5.56 (s, 2 H, s, 2 H, CH₂N), 2.76 (s, 3 H, CH₃), 2.56 (s, 6 H, CH₃), 2.42 (s, 3 H, CH₃), 1.50 (s, 6 H, CH₃); Isomer B: 8.60 (d, 2 H, Ph-H), 5.96 (s, 1 H, CH(CCH_3)₂), 5.73 (s, 2 H, CH(CCH_3)₂), 3.55 (d, 2 H, CH₂N), 2.74 (s, 3 H, CH₃), 2.53 (s, 6 H, CH₃), 2.43 (s, 3 H, CH₃), 1.65 (s, 6 H, CH₃); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$, 62.9 MHz, 298 K): δ (ppm) = 225.3 (WCO), 155.1, 151.6, 146.0, 144.1 (CCH₃), 130.4 (Ph-C), 129.0 (C_{ipso}), 128.5 (Ph-C), 128.2 (C_{ipso}), 128.1, 128.0, 127.7, 126.1 (Ph-C), 108.0, 107.0 (CH(CCH_3)₂), 21.4, 15.9, 15.5, 12.7 (CH₃); **IR** (THF): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2552 (w, BH), 1966 (s, CO), 1879 (s, CO), 1773 (w, CC/CN), 1543 (m, Pyr).

4.3.16 Darstellung von $Tp'W(CO)_2-\eta^2-C_2(NC_6H_5)(SBn)$ (**19**)

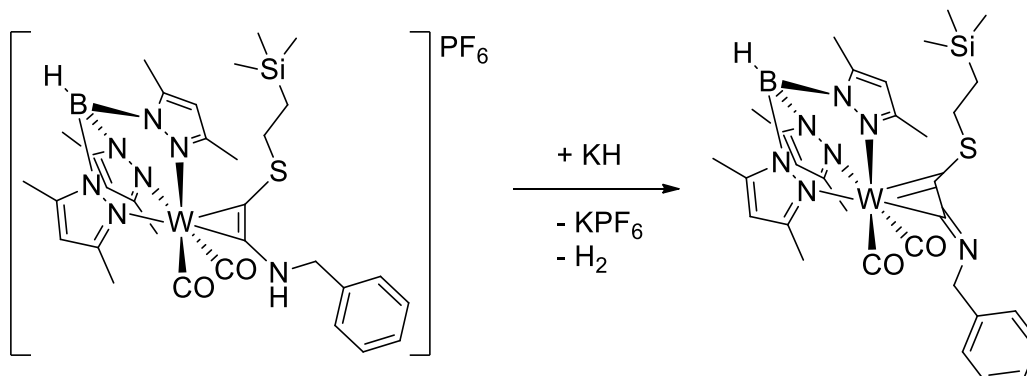
13-PF₆ (0.5 g, 0.54 mmol) wird in THF gelöst und anschließend mit festem Kaliumhydrid (25 mg, 1.1 Äq.) versetzt. Nach Rühren über Nacht wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird erneut in Toluol gelöst und im Kühlschrank für einige Stunden gekühlt. Nach Filtration über ein Filterpapier wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand getrocknet. Um Kristalle der Verbindung **X** zu erhalten, löst man das Produkt in 10 mL Acetonitril, engt auf ein Minimum ein und kristallisiert anschließend bei 6°C. Ausbeute: 0.298 (71 %).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K) zwei Isomere A:B= 3:1: δ (ppm) = 7.30–6.70 (m, 15 H, Ph-H, nicht aufgelöst), *Isomer A*: δ (ppm) = 5.93 (s, 2 H, CH(CCH₃)₂), 5.91 (s, 1 H CH(CCH₃)₂), 5.59 (s, 1 H, SCH₂, auf Grund von Dynamik nicht aufgelöst), 2.64 (s, 3 H, CH₃), 2.46 (s, 6 H, CH₃), 2.38 (s, 3 H, CH₃), 2.08 (s, 6 H, CH₃); *Isomer B*: δ (ppm) = 3.14 (s, 2 H, SCH₂), 2.85 (s, 3 H, CH₃), 2.58 (s, 3 H, CH₃), 2.45 (s, 6 H, CH₃), 2.28 (s, 3 H, CH₃), 1.72 (s, 3 H, CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃, 75.5 MHz, 298 K): δ (ppm) = 220.5 (WCS), 154.1, 152.3, 146.1, 144.6 (CH(CCH₃)₂), 128.9, 128.4, 128.2, 122.0, 121.8 (Ph-C), 107.8, 106.8 (CH(CCH₃)₂), 41.5 (CH₂S), 15.7, 14.9, 12.7, 12.5 (CH₃) (Ph-C_{ipso}, WCO, WCN nicht aufgelöst auf Grund dynamischer Prozesse); **IR** (THF): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2553 (w, BH), 1987 (s, CO), 1906 (s, CO), 1658 (m, CC/CN), 1583 (m, CC/CN), 1541 (m, Pyr).

4.3.17 Darstellung von $[Tp'W(CO)_2-\eta^2-C_2(NBn)(SBn)]$ (**20**)

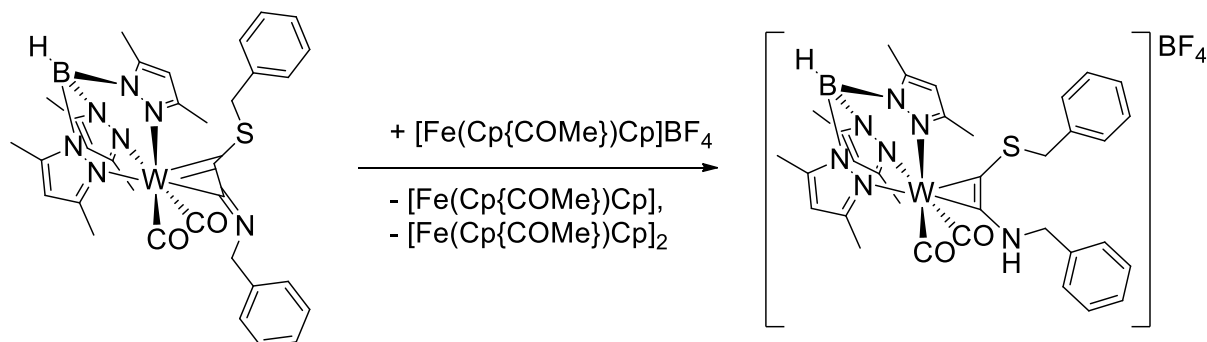
Eine Lösung von **14**-PF₆ (2.0 g, 2.14 mmol) in 20 mL THF wird mit KH (86 mg, 2.14 mmol) versetzt. Die Lösung färbt sich gelblich braun unter Gasentwicklung. Nach 5 Stunden Reaktionszeit wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in Toluol gelöst und der erhaltene Niederschlag abfiltriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wird abdestilliert. Der Rückstand wird in CH₂Cl₂ gelöst und mit 3-fachem Überschuss *n*-Pentan überschichtet. Das Produkt wird als gelblich brauner, kristalliner Feststoff erhalten. Ausbeute 0.95 g (56 %).

EA % ber. (gef.): C 50.21 (50.85), H 4.60 (4.62), N 12.42 (12.11), S 3.75 (4.06); **¹H NMR** (300 MHz, 298 K, CDCl₃): δ = 7.62–7.51 (m, 2 H, Ph-H), 7.43–7.20 (m, 8 H, Ph-H), 7.15–6.91 (Sbreit, 2 H, CH₂NBn), 5.95 (s, 1 H, CH(CCH₃)₂), 5.94 (s, 2 H, CH(CCH₃)₂), 5.33 (Sbreit, 2 H, CH₂S), 2.74 (s, 3 H, CH(CCH₃)₂), 2.50 (s, 6 H, CH(CCH₃)₂), 2.42 (s, 3 H, CH(CCH₃)₂), 2.08 (s, 6 H, CH(CCH₃)₂); **¹³C NMR** (75.5 MHz, 298 K, CDCl₃): δ = 228.6 (WCS), 221.1 (WCO), 154.3 (CH(CCH₃)₂), 146.0, 144.4, 142.42 (CH(CCH₃)₂), 129.0, 128.5, 128.0, 128.0, 127.1, 126.0, 125.2 (Ph-C), 128.2, 125.2 (Ph-C_{ipso}), 107.8, 106.7 (CH(CCH₃)₂), 62.4, (CH₂SBn), 40.8 (CH₂NBn), 15.8, 15.0, 12.8, 12.5 (CH(CCH₃)₂) [WCN Signal nicht detektiert auf Grund dynamischer Prozesse]; **IR** (THF): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2552 (m, BH), 1968 (s, CO), 1884 (s, CO), 1692 (ms, C(C)N), 1543 (m, Pyr).

4.3.18 Darstellung von $[Tp^*W(CO)_2-\eta^2-C_2(NBn)(SC_2H_4SiMe_3)]$ (**21**)

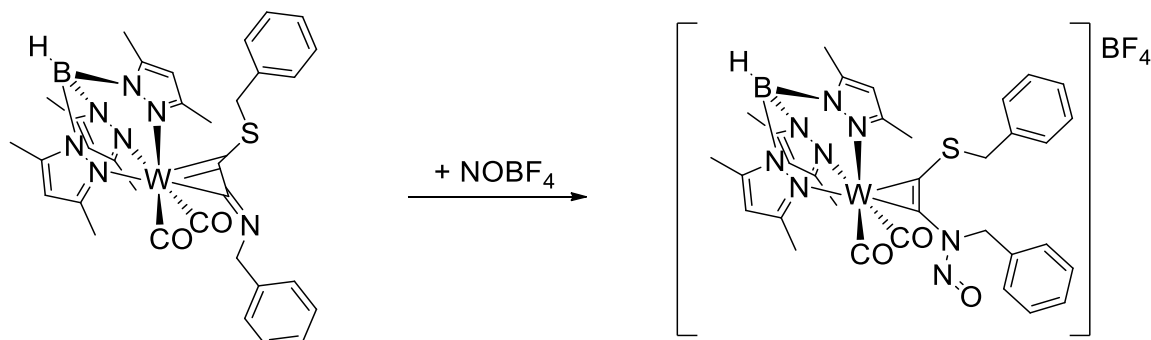
Eine Lösung von **15**-PF₆ (1.6 g, 1.71 mmol) in 20 mL THF werden mit Kaliumhydrid (69 mg, 1.71 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung färbt sich unter Gasentwicklung von grün zu gelblich braun. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand in Toluol gelöst und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Produkt als braunes Pulver erhalten. Zur weiteren Aufreinigung kann **21** aus CH₂Cl₂/*n*-Pentan auskristallisiert werden. Ausbeute: 0.67 g (49 %)

EA % ber. (gef.) für C₃₁H₄₂BN₇O₂SSiW·0.4 KPF₆: C 42.64 (42.84), H 4.85 (4.84), N 11.23 (10.88), S 3.67 (3.21). **¹H NMR** (CDCl₃, 300 MHz, 298 K): δ = 7.51 (m, 2 H, Ph-H), 7.34 – 7.29 (m, 2 H, Ph-H), 7.23 – 7.18 (m, 1 H, Ph-H), 5.89 (s, 1 H, CH(CCH₃)₂), 5.84 (s, 2 H, CH(CCH₃)₂), 5.26 (s, 2 H, NCH₂Ph), 2.67 (s, 3 H, CCH₃), 2.44 (s, 6 H, CCH₃), 2.36 (s, 3 H, CCH₃), 2.00 (s, 6 H, CCH₃), 2.01 (m, 2 H, CH₂S), 0.56 (m, 2 H, CH₂Si), –0.20 (s, 9 H, (CH₃)₃Si); **¹³C NMR** (CDCl₃, 62.90 MHz, 298.2 K): δ = 220.9 (WCO), 206.7 (WCS), WCN (nicht detektiert), 154.3, 152.6, 146.0, 144.3 (CCH₃), 142.4 (Ph-C_{ipso}), 128.2, 128.0, 126.0 (Ph-C), 107.8, 106.6 (CH(CCH₃)₂), 62.4 (CH₂N), 31.9 (CH₂S), 16.0 (CH₂Si) 15.8, 15.0, 12.8, 12.6 (CCH₃), –2.3 ((CH₃)₃Si); **IR** (THF): $\tilde{\nu}$ = 2551 (w, BH), 1965 (s, CO), 1881 (s, CO), 1692 (s, CC/CN), 1542 (m, Pyr).

4.3.19 Darstellung von $[Tp'W(CO)_2-\eta^2-C_2(NHBn)(SBn)]BF_4$ (**14-BF₄**)

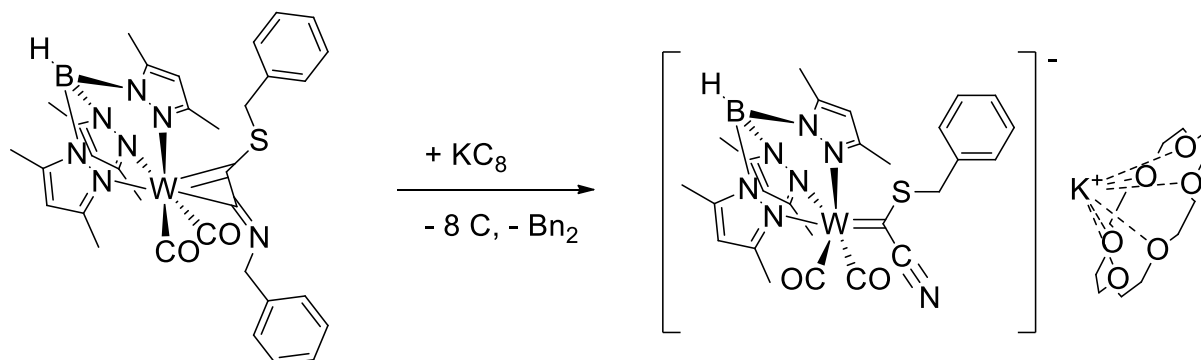
50 mg der Verbindung **20** werden in 5 mL CH_2Cl_2 gelöst und anschließend mit festem $[Fe(Cp\{COMe\})Cp]BF_4$ (6 mg) versetzt. Nach fünf Minuten ist die Reaktion beendet. Das Lösungsmittel kann abdestilliert werden. Anschließend wird der Rückstand mit reichlich Et_2O gewaschen und bei vermindertem Druck getrocknet. Um eine kristalline Probe von **14-BF₄** zu erhalten, wird das Produkt in ein wenig CH_2Cl_2 gelöst und anschließend mit Et_2O überschichtet.

EA % ber. für $C_{33}H_{37}B_2F_4N_7O_2SW$ (gef.): C 45.18 (45.67), H 4.25 (4.37), N 11.18 (11.24), S 3.66 (3.12); **¹H NMR** ($CDCl_3$, 250 MHz, 298 K): δ (ppm) = 11.93 (s, 1 H, CH_2NH), 8.30 (m, 2 H, Ph-H), 7.85–7.67 (m, 3 H, Ph-H), 6.95 – 6.83 (m, 3 H, Ph-H), 1.89 (m, 2 H, Ph-H), 6.10 (s, 1 H, $CH(CCH_3)_2$), 5.69 (s, 2 H, $CH(CCH_3)_2$), 2.84 (s, 3 H, CH_3), 2.52 (s, 6 H, CH_3), 2.44 (s, 3 H, CH_3), 1.65 (s, 6 H, CH_3), CH_2 -Signale wurden auf Grund von dynamischen Prozessen nicht gefunden; **¹³C NMR** ($CDCl_3$, 62.90 MHz, 298 K): δ (ppm) = 215.6 ($W\overline{CO}$), 202.5 ($W\overline{CS}$), 199.4 ($W\overline{CN}$), 154.5, 152.1, 148.4, 146.3 ($CH(\overline{CCH_3})_2$), 140.2, 134.8 (Ph- \overline{C}_{ipso}), 133.4, 131.4, 130.3, 128.4, 125.6, 119.4 (Ph- \overline{C}), 109.3, 108.0 ($\overline{CH}(CCH_3)_3$), 16.44, 14.9, 13.2, 12.4 ($\overline{CH_3}$); **¹⁹F NMR** ($CDCl_3$, 235.36 MHz, 198 K): δ (ppm) = 151.4 (s, $B\overline{F_4}^-$); **IR** (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2553 (w, BH), 2040 (s, CO), 1987 (s, CO), 1658 (m, CC/CN), 1543 (m, Pyr).

4.3.20 Darstellung von $[Tp^*W(CO)_2-\eta^2-C_2(N\{NO\}Bn)(SBn)]BF_4$ (**22-BF₄**)

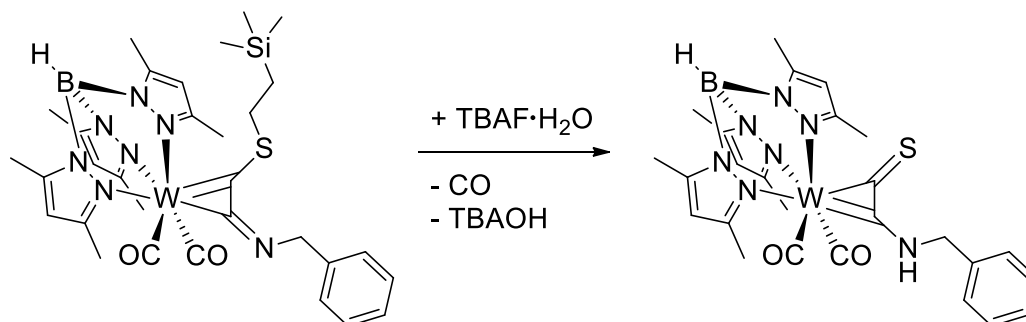
20 (50 mg, 63 μ mol) werden in CD_2Cl_2 gelöst und auf $-78^\circ C$ gekühlt. $NOBF_4$ (8 mg, 63 μ mol) werden über ein Schlenkrohr als Feststoff zugeführt. Das Reaktionsgefäß wird verschlossen und eine Stunde lang bei $-78^\circ C$ gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur gebracht. Das Lösungsmittel wird eingeeengt und mit einem 10-fachen Überschuss Diethylether überschichtet. Das Produkt wird als kristalliner Feststoff erhalten. Das Produkt kokristallisiert mit **14-BF₄** im Verhältnis 3:2 nach NMR Auswertung und 5:1 nach kristallographischer Auswertung. Ausbeute: 37 mg (65 %).

¹H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz, 298 K): 7.61 – 6.69 (m, ~15 H, Ph-H, nicht aufgelöst), 6.14 (s, 1 H, CH(CCH₃)₂), 5.98 (s, 2 H, CH(CCH₃)₂), 5.49 (d, 2 H, NHCH₂), 2.98 (s, 2 H SCH₂), 2.68 (s, 3 H, CH₃), 2.55 (s, 3 H, CH₃), 2.45 (s, 3 H, CH₃), 1.73 (s, 3 H, CH₃); **IR** (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2563 (w, BH), 2060 (s, CO), 1987 (s, CO), 1654 (m, CC/CN), 1543 (m, Pyr); **MS** (ESI-TOF/MS): m/z ber. für $C_{33}H_{36}BN_8O_3SW^+$: 819.22 [M^+], gef.: m/z = 819.22 [M^+].

4.3.21 Darstellung von $K[Tp'W(CO)_2-\eta^1-C(CN)(SBn)] \cdot 1.5[18]Krone-6$ (K-23)

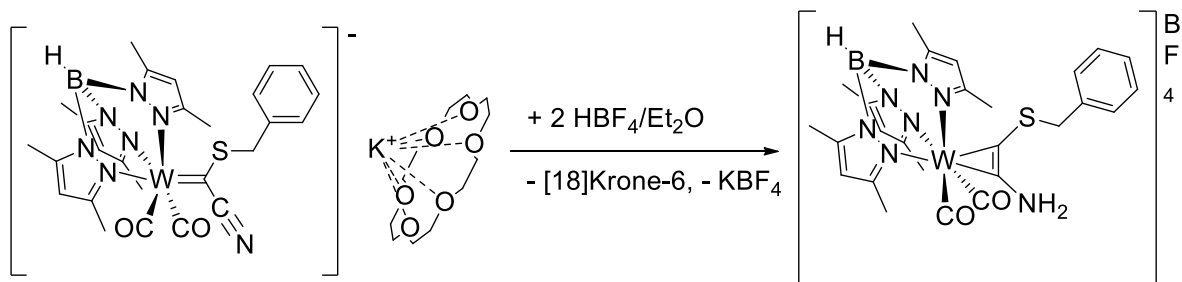
20 (0.5 g, 0.63 mmol) wird in 20 mL THF gelöst und anschließend mit KC_8 (1.1 Äq., 94 mg) und [18]Krone-6 (167 mmol, 0.63 mmol) versetzt. Es tritt ein Farbwechsel von braun zu tiefem violett auf. Nach Rühren über Nacht wird das Lösemittel abdestilliert. Der Rückstand wird in Toluol gelöst und über Celite filtriert. Anschließend wird das Lösemittel auf ein Minimum eingengt. Das Produkt wird als grüner kristalliner Feststoff erhalten. Ausbeute: 0.24 g (34 %).

EA % ber. für $C_{38}H_{53}BKN_7O_8SW \cdot 1.5 C_{12}H_{24}O_6$ (gef.): C 46.61 (46.41), H 5.78 (5.74), N 8.65 (8.36), S 2.83 (2.79); **1H NMR** ($CDCl_3$, 250 MHz, 298 K): δ (ppm) = 7.24 – 7.05 (m, 5 H, Ph-H), 5.75 (s, 1 H, CH(CCH_3)₂), 5.72 (s, 2 H, CH(CCH_3)₂), 3.95 (s, 2 H, CH₂S), 3.69 (s, 36 H, [18]Krone-6), 2.51 (s, 3 H, CH₃), 2.40 (s, 6 H, CH₃), 2.33 (s, 3 H, CH₃), 2.01 (s, 6 H, CH₃); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$, 62.9 MHz, 298 K): δ (ppm) = 251.4 (WCO), 198.9 (WC(CN)(SBn)), 155.9, 150.9, 143.9, 142.7 (CH(C CH_3)₂), 139.9 (C_i), 129.3, 127.8, 125.9 (Ph-C), 128.8 (WCCN), 106.2, 105.5 (CH(C CH_3)₂), 70.0 ([18]Krone-6-CH₂), 44.8 (SCH₂), 16.5, 15.7, 12.6, 12.5 (CH₃).

4.3.22 Darstellung von $[Tp'W(CO)_2-\eta^2-C_2(NHBn)(S)]$ (**H-24**)

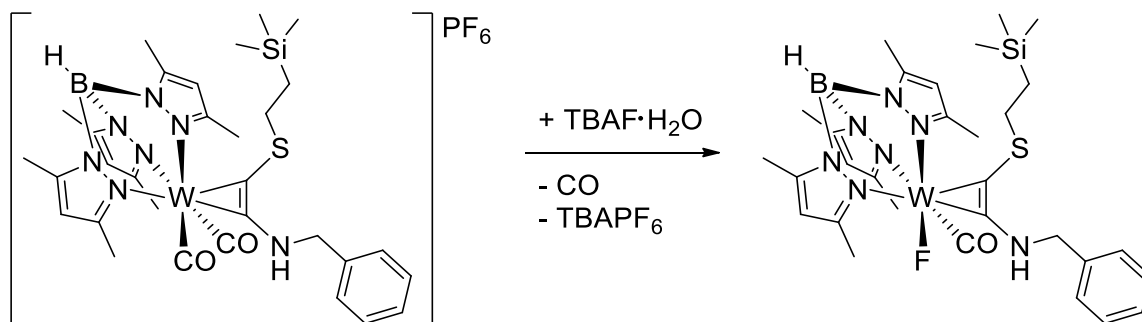
21 (0.2 g, 0.25 mmol) wird in 10 mL THF gelöst und mit einer Lösung von $t\text{-Bu}_4\text{NF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.79 g, 0.25 mmol) in 5 mL THF versetzt. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt, wobei sich die Farbe von gelblich braun zu Rot ändert. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand in Toluol aufgenommen und bei -40°C mehrere Stunden gekühlt. Der entstandene farblose kristalline Feststoff wird abfiltriert und anschließend das Lösungsmittel bis zu einem Minimum eingengt. Das Produkt wird als roter kristalliner Feststoff erhalten. Ausbeute: 0.09 g (51 %).

EA % ber. (gef.): C 44.66 (42.93), H 4.32 (4.34), N 14.02 (13.94), S 4.59 (4.58) niedriger Kohlenstoffgehalt wird der Bildung von Wolframcarbid zugeordnet; **^1H NMR** (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K): (Isomer A: Isomer B = 2:3) Isomer A: δ = 6.80 (s, 1 H, $\text{NH}\underline{\text{Bn}}$), 7.35 – 7.29 (m, 3 H, $\text{Ph}\text{-}\underline{\text{H}}$), 6.80 (m, 2 H $\text{Ph}\text{-}\underline{\text{H}}$), 5.88 (s, 2 H, $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$), 5.82 (s, 1 H, $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$), 5.33 (d, 2 H, NHCH_2Ph), 2.66 (s, 3 H, CCH_3), 2.40 (s, 6 H, CCH_3), 2.32 (s, 3 H, CCH_3), 1.80 (s, 6 H, CCH_3); Isomer B: δ = 8.19 (t, 1 H, $\text{NH}\underline{\text{Ph}}$), 7.18 – 7.16 (m, 3 H, $\text{Ph}\text{-}\underline{\text{H}}$), 6.82 (m, 2 H, $\text{Ph}\text{-}\underline{\text{H}}$), 5.90 (s, 2 H, $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$), 5.85 (s, 1 H, $\text{CH}(\text{CCH}_3)_2$), 4.12 (d, 2 H, NHCH_2Ph), 2.69 (s, 3 H, CCH_3), 2.45 (s, 6 H, CCH_3), 2.34 (s, 3 H, CCH_3), 1.87 (s, 6 H, CCH_3); **^{13}C NMR** (CDCl_3 , 62.90 MHz, 298 K): Isomer A: δ = 221.9 ($\text{W}\underline{\text{CN}}$), 219.8, 216.5 [$\text{W}\underline{\text{CS}}$, $\text{W}\underline{\text{CO}}$ (nicht unterscheidbar)], 145.8, 145.7, 144.7, 144.6 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 138.3 ($\text{Ph}\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{ipso}}$), 128.7, 128.1, 127.7 ($\text{Ph}\text{-}\underline{\text{C}}$), 108.0, 107.1 ($\underline{\text{CH}}(\text{CCH}_3)_2$), 53.4 ($\underline{\text{CH}}_2\text{N}$), 15.9, 14.8, 12.8, 12.5 ($\underline{\text{CH}}_3$). Isomer B: δ = 220.6 ($\text{W}\underline{\text{CN}}$), 219.6 ($\text{W}\underline{\text{CS}}$), 218.0 ($\text{W}\underline{\text{CO}}$), 155.0, 154.8, 152.6, 151.9 ($\underline{\text{CCH}}_3$), 137.2 ($\text{Ph}\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{ipso}}$), 128.7, 128.6, 127.8 ($\text{Ph}\text{-}\underline{\text{C}}$), 108.0, 107.3 ($\underline{\text{CH}}(\text{CCH}_3)_2$), 53.6 ($\underline{\text{CH}}_2\text{N}$), 16.0, 15.1, 12.9, 12.6 ($\underline{\text{CH}}_3$); **IR** (thf): $\tilde{\nu}$ = 2552 (w, BH), 1987 (s, CO), 1906 (s, CO), 1607 (m, CC/CN), 1543 (m, Pyr); **MS** (ESI-TOF/MS): m/z ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{BN}_7\text{O}_2\text{SW}^+$: 700.18 [$\text{M}+\text{H}^+$], gef.: m/z = 700.18 [$(\text{M}+\text{H}^+)$].

4.3.23 Darstellung von $[Tp'W(CO)_2-\eta^2-CC(NH_2)(SBn)]BF_4$ (**25-BF₄**)

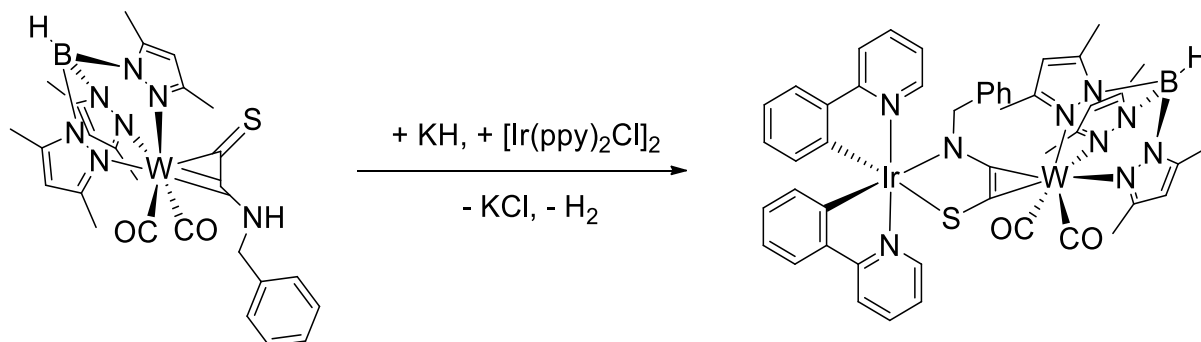
K-23 (50 mg, 0.05 mmol) wird in CH_2Cl_2 gelöst und anschließend mit einem Überschuss 0.1 M HBF_4/Et_2O versetzt. Nach fünf-minütigem Rühren ist die Reaktion beendet. Das Lösemittel wird abdestilliert. Für eine kristalline Probe von **25-BF₄** löst man das Produkt in ein wenig CH_2Cl_2 und überschichtet mit Et_2O . Ausbeute: 0.032 g (76%).

EA % ber. (gef.): C 39.67 (40.42), H 3.97 (4.09), N 12.46 (12.25), S 4.074 (3.87); **¹H NMR** ($CDCl_3$, 300 MHz, 298 K): δ (ppm) = 8.79 (s, 1 H, NH_2), 7.84 (s, 1 H, NH_2), 7.53 – 7.23 (m, 3 H, Ph-H), 6.89 (s, 2 H, Ph-H), 6.02 (s, 3 H, $CH(CCH_3)_2$), 3.54 (sbroad, 2 H, SCH_2), 2.60 (s, 3 H, CH_3), 2.49 (s, 6 H, CH_3), 2.40 (s, 3 H, CH_3), 1.94 (s, 3 H, CH_3); **¹³C{¹H}** ($CDCl_3$, 75.5 MHz, 298 K): 215.0 (WCO), 190.2 (WCS), 155.0, 153.6, 149.3, 147.1 ($CH(CCH_3)_2$), 135.1 Ph- C_{ipso} , 129.5, 129.3, 128.6 (Ph- C), 109.4, 108.4 ($CH(CCH_3)_2$), 42.3 (SCH_2), 16.5, 15.5, 13.4, 13.0 ($CH(CCH_3)_2$); **IR** (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2554 (m, BH), 2010 (s, CO), 1926 (s, CO), 1541 (m, Pyr), 1489 (m, C(C)N); **MS** (ESI-TOF/MS): m/z ber. für $C_{26}H_{31}BN_7O_2SW^+$: 700.19 [M^+], gef.: m/z = 700.19 [M^+].

4.3.24 Darstellung von $[Tp'W(CO)(F)-\eta^2-C_2(NBn)(SC_2H_4SiMe_3)]$ (**26**)

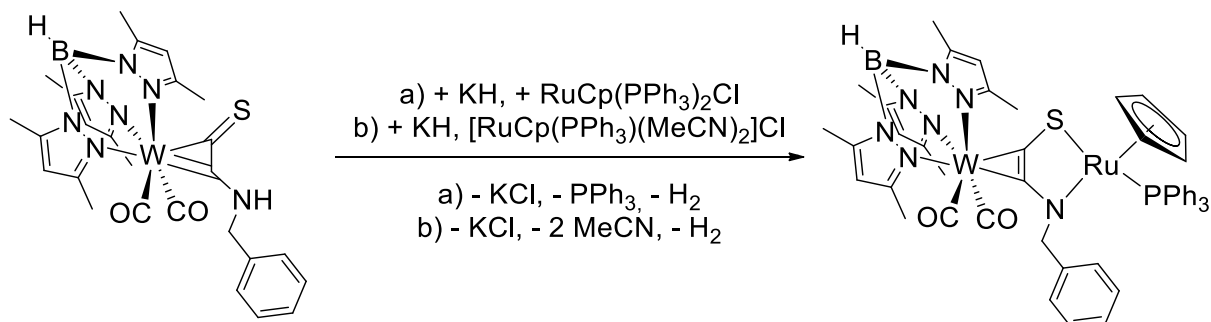
Eine Lösung von **15**- PF_6 (0.2 g, 0.21 mmol) in 10 mL THF wird mit $t\text{-Bu}_4NF \cdot H_2O$ (59 mg, 0.21 mmol), gelöst in 5 mL THF gelöst, versetzt. Es tritt eine Farbveränderung von grün nach braun auf. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand erneut in Toluol aufgenommen und anschließend über Celite filtriert. Die erhaltene violette Lösung wird bis auf ein Minimum eingeeengt und mit n -Pentan überschichtet. Das Produkt wird als violetter, kristalliner Feststoff erhalten. Ausbeute: 52 mg (30 %).

1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, 298 K): δ = 7.45 – 7.28 (m, 5 H, Ph-H), 6.25 (s, 1 H, NHBn), 5.87 (s, 1 H, CH(CCH₃)₂), 5.80 (s, 1 H, CH(CCH₃)₂), 5.71 (s, 1 H, CH(CCH₃)₂), 5.18 – 4.99 (m, 2 H, CH₂S), 2.67 (s, 3 H, CCH3), 2.41 (s, 6 H, CCH3), 2.31 (s, 6 H, CCH3), 1.62 (s, 3 H, CCH3), 0.32 (dm, $^1J_{HH} = 72$ Hz, 2 H, CH₂Si), -0.22 (s, 9 H, (CH₃)₃Si); **IR** (Toluol): $\tilde{\nu}$ = 2540 (w, BH), 1864 cm^{-1} (s, CO), 1656 (m, CN), 1544 (m, Pyr).

4.3.25 Darstellung von $[Tp'W(CO)_2-\eta^2-C,C'-C_2(S)(NBn)-\kappa^2-S,N-Ir(bipy)_2]$ (27)

H-**24** (200 mg, 0.29 mmol) wird in 10 mL THF gelöst und mit KH (40.1 mg, 1.2 Äq) versetzt. Nachdem die Reaktionslösung 5 Minuten gerührt wurde, wird $[IrCl(ppy)_2]_2$ (0.136 g, 0.0125 mmol) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird für 16 Stunden unter Rückfluss gekocht, wobei ein Farbumschlag von braun nach intensiv orange auftritt. Die Reaktionslösung wird über ein Filterpapier filtriert. Zur weiteren Aufreinigung wird das Produkt mit einer Silicagel-Säule und Toluol als Eluent aufgearbeitet. Geeignete Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse werden durch die Diffusion von *n*-Hexan in eine Dichlormethan-Lösung des Produktes erhalten. Ausbeute: 25 mg (7 %).

1H NMR ($CDCl_3$, 250 MHz, 300K): δ = 9.39 (m, 1 H, Ph-H), 7.82 – 7.59 (m, 5 H, Ph-H), 7.52 – 7.45 (m, 2, Ph-H), 7.12 – 7.06 (m, 1 H, Ph-H), 7.01 – 6.89 (m, 2 H, Ph-H), 6.83 – 6.85 (m, 5 H, Ph-H), 6.44 – 6.33 (m, 2 H, Ph-H), 6.14 – 6.11 (m, 1 H, Ph-H), 6.03 – 6.01 (m, 2 H, Ph-H), 5.92 (s, 1 H, CH(CCH_3)₂), 5.84 (s, 1 H, CH(CCH_3)₂), 5.71 (s, 1 H, CH(CCH_3)₂), 3.82 (q, 2 H, NHCH₂Ph), 2.57 (s, 3 H, CCH₃), 2.45 (s, 3 H, CCH₃), 2.33 (s, 3 H, CCH₃), 2.32 (s, 3 H, CCH₃), 1.91 (s, 3 H, CCH₃), 1.83 (s, 3 H, CCH₃); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$, 62.90 MHz, 300 K): δ = 251.1 (WCS), 222.3 (WCO), 219.0 (WCO), 218.2 (WCN), 168.6, 168.3 (CIr), 157.2, 153.6 (CCH₃), 152.9, 152.2, 152.9 (3 x Ph-C_{ipso}), 148.1, 145.5, 144.3, 144.2 (CCH₃), 144.1, 143.6, 141.1, 135.5, 132.7, 132.0, 129.4, 129.3, 129.1, 127.3, 125.9, 123.6, 123.1, 122.3, 120.7, 120.4, 120.1, 118.0, 117.8 (Ph-C), 107.5, 107.0, 106.8 (CH(CH_3)₃), 60.2 (NCH₂Ph), 15.9, 15.8, 15.4, 12.8, 12.5 (CCH₃); **IR** (THF): $\tilde{\nu}$ = 2551 (w, BH), 1965 (s, CO), 1881 (s, CO), 1692 (s, CC/CN), 1542 (m, Pyr).

4.3.26 Darstellung von $[Tp'W(CO)_2-\eta^2-C,C'-C_2(S)(NBn)-\kappa^2-S,N-Ru(Cp)(PPh_3)]$ (**28**)

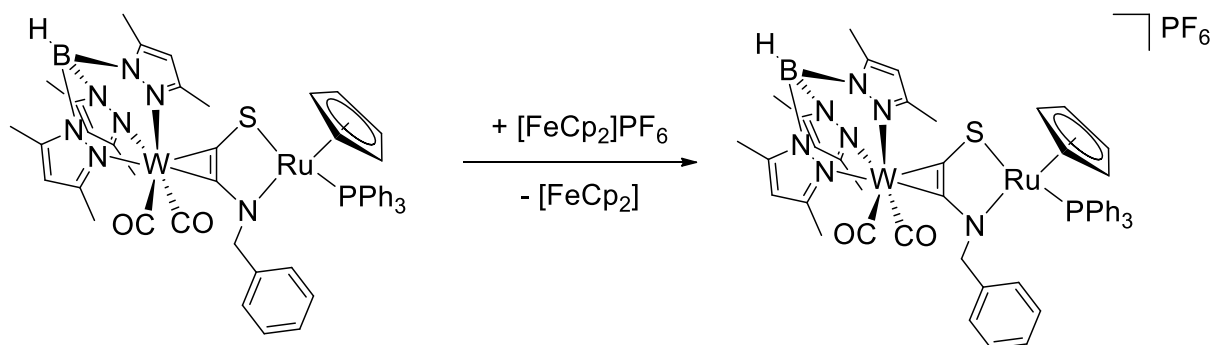
(a) Eine Lösung von **H-24** (0.5 g, 0.72 mmol) wird in 10 mL THF gelöst, mit festem KH (1.2 Äq., 34.4 mg) versetzt und 5 Minuten gerührt, bevor $[RuCp(PPh_3)_2Cl]$ (1.2 Äq., 0.624 g) hinzugegeben werden. Es findet allmählich ein Farbumschlag von braun zu intensiv rot statt. Die Reaktionslösung wird für 2 Tage unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wird filtriert und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Das Produkt wird weiter säulenchromatografisch mit Toluol als Eluent und Silicagel als Packungsmaterial aufgereinigt. Ein kristallines Exemplar kann aus einer mit *n*-Pentan überschichteten CH_2Cl_2 Lösung des Produktes erhalten werden. Ausbeute: 154 mg (19 %).

(b) Das Verfahren wie bei (a) wird wiederholt. Lediglich wird $[RuCp(PPh_3)(MeCN)_2]Cl$ als Precursor verwendet. Die Reaktionszeit verkürzt sich auf 3 Stunden. Die Reaktion wird bei Raumtemperatur durchgeführt. Ausbeute: 236 mg (29 %)

EA ber. (gef.) für $C_{49}H_{49}BN_7O_2PRuSW$: C 52.23 (52.05), H 4.38 (4.35), N 8.70 (8.45), S 2.85 (2.72); 1H NMR (C_6D_6 , 300 MHz, 25°C): δ = 7.51 – 7.36 (m, 8 H, Ph-H), 7.34 – 7.26 (m, 6 H, Ph-H), 7.11 (m, 2 H, Ph-H), 6.97 (m, 2 H, Ph-H), 6.58 (m, 2 H, Ph-H), 5.91 (s, 1H, CH(CCH₃)₂), 5.91 (s, 1 H, CH(CCH₃)₂), 5.78 (s, 1 H, CH(CCH₃)₂), 5.64 (s, 1 H, CH(CCH₃)₂), 4.32 (s, 2 H, NCH₂), 3.57 (s, 5 H, C₅H₅), 2.50 (s, 3 H, CH(CH₃)₂), 2.44 (s, 3 H, CH(CH₃)₂), 2.28 (s, 3 H, CH(CH₃)₂), 2.29 (s, 3 H, CH(CH₃)₂), 2.04 (s, 3 H, CH(CH₃)₂), 1.92 (s, 3 H, CH(CH₃)₂); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 62.90 MHz, 213 K): δ = 258.3 (WCS), 226.9, 223.2 (WCO), 220.1 (WCN); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 62.90 MHz, 300 K): δ = 153.2, 154.8, 152.6, 152.9, 145.7, 144.7 (CCH₃), 138.3, 137.2 (Ph-C_{ipso}), 128.7, 128.7, 128.6, 128.1, 127.8, 127.7 (Ph-C), 108.0, 107.1, 107.0 (CH(CCH₃)₂), 77.2 (C₅H₅), 53.5 (d, $^3J_{C,P}$ = 19 Hz, CH₂N), 15.9, 15.1, 12.9, 12.8, 12.6, 12.5 (CH₃); ^{31}P NMR (C_6D_6 , 121.49 MHz, 25°C): δ (ppm) = 56.8; **IR** (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ = 2554 (w, BH), 1967 (s, CO),

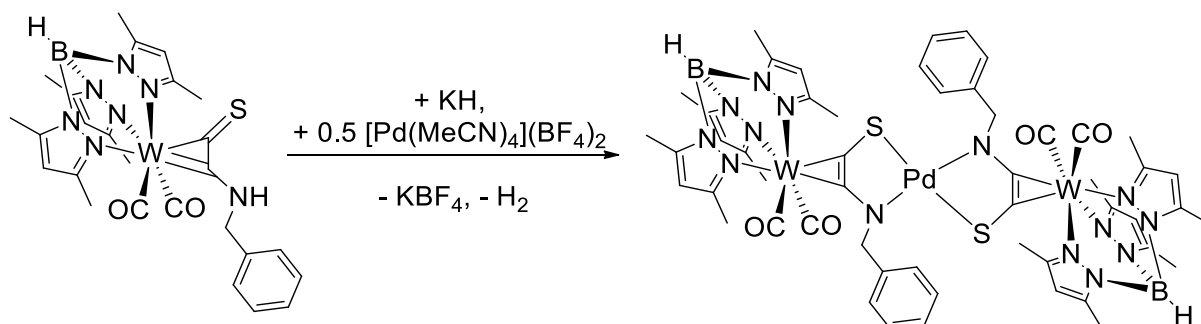
1882 (s, CO), 1543 (m, CN), **MS (ESI-TOF)**: m/z ber. für $C_{49}H_{49}BN_7O_2PRuSW$: 1127.21 $[M^+]$; gef.: 1127.21 $[M^+]$.

4.3.27 Darstellung von $[Tp'W(CO)_2-\eta^2-C,C'-C_2(S)(NBn)-\kappa^2-S,N-Ru(Cp)(PPh_3)]PF_6$ (**28-PF₆**)



28 (100 mg, 88.8 μ mol) werden in 5 mL CH_2Cl_2 gelöst und mit $[FeCp_2]PF_6$ versetzt. Die Reaktion ist nach 30 Minuten beendet (IR Verfolgung). Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit 2×5 mL Et_2O gewaschen. Das Produkt wird erneut in 5 mL Dichlormethan gelöst und mit 40 mL Diethylether überschichtet. Das Produkt wird in Form roter Kristalle, welche geeignete Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse sind, erhalten. Ausbeute: 88 mg (78 %).

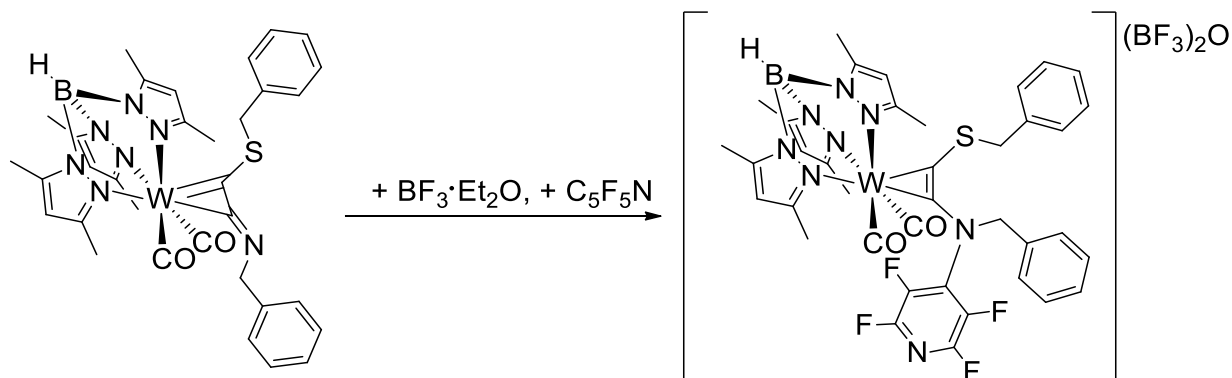
EA ber. (gef.) für $C_{49}H_{49}BF_6N_7O_2P_2RuSW$: C 46.28 (43.69), H 3.88 (3.80), N 7.71 (7.33), S 2.52 (2.60) (niedriger Kohlenstoffwert wird der Bildung von Wolframcarbid zugeordnet); **IR** (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ = 2563 (w, BH), 2017 (s, CO), 1945 (s, CO), 1542 (m, Pyr); **MS (ESI-TOF/MS)**: m/z ber. für $C_{49}H_{49}BN_7O_2PRuSW^+$: 1127.21 $[M^+]$; gef.: m/z = 1127.21 $[M^+]$.

4.3.28 Darstellung von $[\{Tp'W(CO)_2-\eta^2-C,C'-C_2(S)(NBn)-\kappa^2\}_2Pd]$ (**29**)

Verbindung **H-24** wird in 5 mL THF gelöst und mit KH versetzt. Nach 5-minütigem Rühren werden 0.5 Äquivalente $[Pd(MeCN)_4](BF_4)_2$ hinzugesetzt. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird an Luft filtriert. Anschließend wird das Lösungsmittel auf ein Minimum eingengt. Nach säulenchromatografischer Aufreinigung mit Toluol/THF im Verhältnis 3:1 fällt das Produkt nach mehreren Tagen als kristalliner Feststoff an. Die Einkristalle sind geeignet zur Röntgenkristallstrukturanalyse. Ausbeute: 10 mg (5 %).

IR (THF): 2011; **MS (ESI-TOF/MS)**: m/z ber. für $C_{52}H_{58}B_2N_{14}O_4PdS_2W_2^+$: 1503.26 $[M^+]$; gef.: $m/z = 1503.26 [M^+]$.

4.3.29 Darstellung von $[Tp^*W(CO)_2-\eta^2-C_2(N(NC_5F_4)Bn)(SBn)]BF_4$ (**30**- $[\{BF_3\}_2OH]$)



20 wird in 2 mL Pentafluorpyridin aufgenommen und sofort mit Bortrifluoriddiethyletherat versetzt. Die Reaktion ist nach 30 min beendet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert. Der Rückstand wird in CH_2Cl_2 gelöst und anschließend mit Et_2O überschichtet.

MS (ESI-TOF/MS): m/z ber. für $C_{38}H_{36}BF_4N_8O_2SW^+$: $m/z = 939.22$ $[M^+]$, gef.: $m/z = 939.22$ $[M^+]$.

4.4 Daten der Röntgenkristallstrukturanalysen

4.4.1 $[Tp'W(CO)_2\eta^2-C_2(Br)(C_6H_5)]PF_6$ (5-PF₆)

	5-PF ₆
Summenformel	C ₂₅ H ₂₇ BBrF ₆ N ₆ O ₂ PW
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	863.06
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 21/ <i>c</i>
<i>a</i> / Å	15.3181(3)
<i>b</i> / Å	9.6346(2)
<i>c</i> / Å	21.3017(4)
α / °	90
β / °	109.9980(10)
γ / °	90
<i>V</i> / Å ³	2954.23(10)
<i>Z</i>	4
Form / Farbe	Block / Grün
$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm ⁻³	1.94
μ (mm ⁻¹)	5.391
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ (Å)	0.71073
<i>T</i> / K	123(2)
gesammelte Reflexe	10699
Unterscheidbare Reflexe	9709
<i>R</i> _{int}	0.0244
Beobachtete Reflexe	51543
<i>F</i> (000)	1672
<i>R</i> ₁ ^a	0.0199
<i>wR</i> ₂ ^b	0.0439
GOF	1.049
Parameterzahl	433

Anhang

4.4.2 $[Tp'W(CO)_2\eta^2-CC(Br)(OEt)]PF_6$ (**6-PF₆**)

	6-PF₆
Summenformel	C ₂₁ H ₂₇ BBrN ₆ O ₃ W ⁺ F ₆ P ⁻ · C ₄ H ₁₀ O
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	905.14
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ /n
<i>a</i> / Å	13.2822(3)
<i>b</i> / Å	12.9072(3)
<i>c</i> / Å	20.2877(4)
α / °	90
β / °	100.3540(10)
γ / °	90
<i>V</i> / Å ³	3421.41(13)
<i>Z</i>	4
Form / Farbe	Blöcke / Blau
$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm ⁻³	1.757
μ (mm ⁻¹)	4.663
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ (Å)	0.71073
<i>T</i> / K	173(2)
gesammelte Reflexe	12371
Unterscheidbare Reflexe	9272
<i>R</i> _{int}	0.0595
Beobachtete Reflexe	61876
<i>F</i> (000)	1776
<i>R</i> ₁ ^a	0.0345
<i>wR</i> ₂ ^b	0.0678
GOF	1.057
Parameterzahl	535

4.4.3 $[Tp'W(CO)_2-\eta^2-C_2(Br)(SBn)]PF_6$ (7-PF₆)

	7-PF ₆
Summenformel	C ₂₆ H ₂₉ BBrN ₆ O ₂ SWPF ₆
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	909.15
Kristallsystem	Orthorombisch
Raumgruppe	<i>P nma</i>
<i>a</i> / Å	14.85(6)
<i>b</i> / Å	11.71(5)
<i>c</i> / Å	19.06(8)
α / °	90.00
β / °	90.00
γ / °	90.00
<i>V</i> / Å ³	3311.8(2)
<i>Z</i>	4
Form / Farbe	Block / Grün
$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm ⁻³	1.823
μ (mm ⁻¹)	4.874
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ (Å)	0.71073
<i>T</i> / K	173(2)
gesammelte Reflexe	6162
Unterscheidbare Reflexe	3517
<i>R</i> _{int}	0.0780
Beobachtete Reflexe	33359
<i>F</i> (000)	1768
<i>R</i> ₁ ^a	0.0978
<i>wR</i> ₂ ^b	0.0657
GOF	1.056
Parameterzahl	308

Anhang

4.4.4 $[Tp'W(CO)_2-\eta^2-C_2(Br)(SC_2H_4SiMe_3)]PF_6$ (**8**-PF₆)

	8 -PF ₆
Summenformel	C ₂₄ H ₃₇ BBrN ₆ O ₂ SSiW ⁺ · PF ₆ ⁻
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	921.29
Kristallsystem	Tetragonal
Raumgruppe	<i>P</i> /4 2 ₁ <i>c</i>
<i>a</i> / Å	20.2909(4)
<i>b</i> / Å	20.2909(4)
<i>c</i> / Å	16.4964(4)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
<i>V</i> / Å ³	6791.9(3)
<i>Z</i>	8
Form / Farbe	4.79
$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm ⁻³	4.79
μ (mm ⁻¹)	1.54, -1.00
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ (Å)	0.71073
<i>T</i> / K	173(2)
gesammelte Reflexe	10808
Unterscheidbare Reflexe	8966
<i>R</i> _{int}	0.053
Beobachtete Reflexe	116456
<i>F</i> (000)	0.053
<i>R</i> ₁ ^a	0.041
<i>wR</i> ₂ ^b	0.09
GOF	1.09
Parameterzahl	308

Anhang

4.4.5 $[Tp'W(CO)_2-\eta^2-C_2(NHC_6H_5)(C_6H_5)]PF_6$ (**11**-PF₆)

	11 -PF ₆
Summenformel	C ₃₁ H ₃₃ BF ₆ N ₇ O ₂ PW CH ₂ Cl ₂
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	960.2
Kristallsystem	Orthorombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 21 21 21
<i>a</i> / Å	10.5066(4)
<i>b</i> / Å	16.5660(6)
<i>c</i> / Å	21.2691(7)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
<i>V</i> / Å ³	3701.9(2)
<i>Z</i>	4
Form / Farbe	Block / Grün
$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm ⁻³	1.723
μ (mm ⁻¹)	3.379
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ (Å)	0.71073
<i>T</i> / K	123(2)
gesammelte Reflexe	13379
Unterscheidbare Reflexe	11296
<i>R</i> _{int}	0.0505
Beobachtete Reflexe	65560
<i>F</i> (000)	1896
<i>R</i> ₁ ^a	0.0354
<i>wR</i> ₂ ^b	0.0561
GOF	1.002
Parameterzahl	486

Anhang

4.4.6 $[Tp'W(CO)_2-\eta^2-C_2(NHBn)(C_6H_5)]PF_6$ (**12-PF₆**)

	12-PF₆
Summenformel	C ₃₂ H ₃₅ BF ₆ N ₇ O ₂ PW
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	889.3
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 21/n
<i>a</i> / Å	17.0172(6)
<i>b</i> / Å	12.0514(5)
<i>c</i> / Å	17.3006(7)
α / °	90
β / °	98.454(2)
γ / °	90
<i>V</i> / Å ³	2509.5(2)
<i>Z</i>	4
Form / Farbe	Block / Blau
$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm ⁻³	1.683
μ (mm ⁻¹)	3.41
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ (Å)	0.71073
<i>T</i> / K	123(2)
gesammelte Reflexe	12706
Unterscheidbare Reflexe	9894
<i>R</i> _{int}	0.0463
Beobachtete Reflexe	63784
<i>F</i> (000)	1760
<i>R</i> ₁ ^a	0.029
<i>wR</i> ₂ ^b	0.0584
GOF	1.004
Parameterzahl	455

Anhang

4.4.7 $[Tp'W(CO)_2-\eta^2-C_2(NHPh)(SBn)]PF_6$ (**13-PF₆**)

	13-PF₆
Summenformel	C ₃₂ H ₃₅ BF ₆ N ₇ O ₂ PSW·CH ₂ Cl ₂
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	1005.28
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C 2
a / Å	17.9132(7)
b / Å	11.0496(4)
c / Å	20.9384(9)
α / °	90
β / °	105.694(2)
γ / °	90
V / Å ³	3989.9(3)
Z	4
Form / Farbe	Plättchen / Grün
ρ _{ber.} / g cm ⁻³	1.674
μ (mm ⁻¹)	3.190
λ _{MoKα} (Å)	0.71073
T / K	123(2)
gesammelte Reflexe	14404
Unterscheidbare Reflexe	12251
R _{int}	0.0586
Beobachtete Reflexe	64916
F(000)	1988
R ₁ ^a	0.0421
wR ₂ ^b	0.0681
GOF	1.054
Parameterzahl	511

4.4.8 $[Tp'W(CO)_2-\eta^2-C_2(SBn)(NHBn)]PF_6$ (**14-PF₆**)

	14-PF₆
Summenformel	C ₃₃ H ₃₇ BN ₇ O ₂ SWPF ₆
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	935.39
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P 21/c
a / Å	14.0511(4)
b / Å	14.2083(4)
c / Å	19.5727(5)
α / °	90.00
β / °	107.01
γ / °	90.00
V / Å ³	3736.60(18)
Z	4
Form / Farbe	Plättchen / Grün
$\rho_{\text{ber.}} / \text{g cm}^{-3}$	1.662
μ (mm ⁻¹)	3.261
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ (Å)	0.71073
T / K	173(2)
gesammelte Reflexe	13518
Unterscheidbare Reflexe	10044
R _{int}	0.0435
Beobachtete Reflexe	66868
F(000)	1856
R ₁ ^a	0.0580
wR ₂ ^b	0.0492
GOF	1.010
Parameterzahl	505

Anhang

4.4.9 $[Tp'W(CO)_2-\eta^2-C_2(SC_2H_4SiMe_3)(NHBn)]PF_6$ (**15-PF₆**)

	15-PF₆
Summenformel	C ₃₁ H ₄₃ BN ₇ O ₂ SSiW ⁺ · PF ₆ ⁻
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	945.5
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> / 1
<i>a</i> / Å	10.3336(4)
<i>b</i> / Å	14.0483(6)
<i>c</i> / Å	14.2451(6)
α / °	90.805(2)
β / °	107.953(2)
γ / °	97.510(2)
<i>V</i> / Å ³	1947.15(4)
<i>Z</i>	2
Form / Farbe	3.16
$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm ⁻³	2.27
μ (mm ⁻¹)	3.16
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ (Å)	0.71073
<i>T</i> / K	173(2)
gesammelte Reflexe	14182
Unterscheidbare Reflexe	12896
<i>R</i> _{int}	0.022
Beobachtete Reflexe	47848
<i>F</i> (000)	
<i>R</i> ₁ ^a	0.022
<i>wR</i> ₂ ^b	0.049
GOF	1.04
Parameterzahl	558

Anhang

4.4.10 $[Tp'W(CO)_2-\eta^2-C_2(NBnPF_5)(SBn)]$ (**16-PF₅**)

	16-PF₅
Summenformel	C ₃₃ H ₃₆ BF ₅ N ₇ O ₂ PSW · C ₇ H ₈
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	1007.51
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P -1
a / Å	12.7402(5)
b / Å	13.6722(5)
c / Å	14.4070(6)
α / °	65.36(2)
β / °	69.84(2)
γ / °	69.852(2)
V / Å ³	2081.24(14)
Z	2
Form / Farbe	Plättchen / Grün
ρ _{ber.} / g cm ⁻³	1.608
μ (mm ⁻¹)	2.931
λ _{MoKα} (Å)	0.71073
T / K	173(2)
gesammelte Reflexe	14429
Unterscheidbare Reflexe	11524
R _{int}	0.0649
Beobachtete Reflexe	59889
F(000)	1008
R ₁ ^a	0.0563
wR ₂ ^b	0.0630
GOF	1.018
Parameterzahl	534

4.4.11 $TP'W(CO)_2\eta^2-C_2(NC_6H_5)(C_6H_5)$ (**17**)

	17
Summenformel	$C_{31}H_{32}BN_7O_2W$
Molekulargewicht / $g\ mol^{-1}$	729.29
Kristallsystem	Orthorombisch
Raumgruppe	$P\ b\ c\ a$
$a / \text{\AA}$	15.9622(4)
$b / \text{\AA}$	18.4916(5)
$c / \text{\AA}$	19.7150(5)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	90
$\gamma / ^\circ$	90
$V / \text{\AA}^3$	5819.2(3)
Z	8
Form / Farbe	Plättchen / Braun
$\rho_{\text{ber.}} / g\ cm^{-3}$	1.665
$\mu\ (mm^{-1})$	4.012
$\lambda_{MoK\alpha}\ (\text{\AA})$	0.71073
T / K	123(2)
gesammelte Reflexe	7375
Unterscheidbare Reflexe	4864
R_{int}	0.0893
Beobachtete Reflexe	64510
$F(000)$	2896
R_1^a	0.0458
wR_2^b	0.0713
GOF	1.052
Parameterzahl	379

4.4.12 $Tp'W(CO)_2\eta^2-C_2(NBn)(C_6H_5)$ (**18**)

	18
Summenformel	$C_{32}H_{34}BN_7O_2W$
Molekulargewicht / $g\ mol^{-1}$	743.32
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P -1$
$a / \text{\AA}$	10.3714(4)
$b / \text{\AA}$	10.7736(4)
$c / \text{\AA}$	14.2961(5)
$\alpha / ^\circ$	82.1850(10)
$\beta / ^\circ$	79.5600(10)
$\gamma / ^\circ$	78.5560(10)
$V / \text{\AA}^3$	1531.42(10)
Z	2
Form / Farbe	Block / Braun
$\rho_{\text{ber.}} / g\ cm^{-3}$	1.612
$\mu\ (mm^{-1})$	3.814
$\lambda_{MoK\alpha}\ (\text{\AA})$	0.71073
T / K	123(2)
gesammelte Reflexe	11082
Unterscheidbare Reflexe	10333
R_{int}	0.0327
Beobachtete Reflexe	90542
$F(000)$	740
R_1^a	0.0287
wR_2^b	0.0644
GOF	1.061
Parameterzahl	394

4.4.13 $Tp'W(CO)_2\eta^2-C_2(NPh)(SBn)$ (19)

	19
Summenformel	$C_{32}H_{34}BN_7O_2SW \cdot 1.33CH_2Cl_2$
Molekulargewicht / $g\ mol^{-1}$	888.99
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P-1$
$a / \text{\AA}$	11.698(3)
$b / \text{\AA}$	12.771(3)
$c / \text{\AA}$	13.800(3)
$\alpha / ^\circ$	69.417(9)
$\beta / ^\circ$	68.943(8)
$\gamma / ^\circ$	85.953(8)
$V / \text{\AA}^3$	1797.4(6)
Z	2
Form / Farbe	Block / Braun
$\rho_{\text{ber.}} / g\ cm^{-3}$	1.643
$\mu\ (mm^{-1})$	3.512
$\lambda_{MoK\alpha}\ (\text{\AA})$	0.71073
T / K	123(2)
gesammelte Reflexe	12975
Unterscheidbare Reflexe	11522
R_{int}	0.0369
Beobachtete Reflexe	110612
F(000)	884
R_1^a	0.0276
wR_2^b	0.0599
GOF	1.089
Parameterzahl	462

4.4.14 $[Tp'W(CO)_2\eta^2-C_2(NBn)(SBn)]$ (20)

	20
Summenformel	$C_{33}H_{36}BN_7O_2SW \cdot 0.5 C_7H_8$
Molekulargewicht / $g\ mol^{-1}$	835.47
Kristallsystem	triclinic
Raumgruppe	P -1
$a / \text{\AA}$	9.9946(4)
$b / \text{\AA}$	17.9833(6)
$c / \text{\AA}$	22.4017(8)
$\alpha / ^\circ$	67.73(2)
$\beta / ^\circ$	84.80(2)
$\gamma / ^\circ$	74.45(2)
$V / \text{\AA}^3$	3589.5(2)
Z	4
Form / Farbe	Block / Braun
$\rho_{\text{ber.}} / g\ cm^{-3}$	1.546
$\mu\ (mm^{-1})$	3.319
$\lambda_{MoK\alpha}\ (\text{\AA})$	0.71073
T / K	173(2)
gesammelte Reflexe	25953
Unterscheidbare Reflexe	9807
R_{int}	0.0632
Beobachtete Reflexe	121650
F(000)	1676
R_1^a	0.0705
wR_2^b	0.0590
GOF	1.002
Parameterzahl	887

Anhang

4.4.15 $[Tp^*W(CO)_2-\eta^2-C_2(NBn)(SC_2H_4SiMe_3)]$ (**21**)

	21
Summenformel	$C_{31}H_{42}BN_7O_2SSiW \cdot CH_2Cl_2$
Molekulargewicht / $g\ mol^{-1}$	884.45
Kristallsystem	Triclinic
Raumgruppe	
$a / \text{\AA}$	10.1155(4)
$b / \text{\AA}$	13.5254(5)
$c / \text{\AA}$	15.3932(5)
$\alpha / ^\circ$	100.336(2)
$\beta / ^\circ$	95.538(2)
$\gamma / ^\circ$	111.726(2)
$V / \text{\AA}^3$	1893.86(12)
Z	2
Form / Farbe	3.32
$\rho_{\text{ber.}} / g\ cm^{-3}$	2.15
$\mu\ (mm^{-1})$	3.32
$\lambda_{MoK\alpha}\ (\text{\AA})$	0.71073
T / K	173(2)
gesammelte Reflexe	63100
Unterscheidbare Reflexe	11371
R_{int}	0.035
Beobachtete Reflexe	13641
$F(000)$	
R_1^a	0.035
wR_2^b	0.08
GOF	1.05
Parameterzahl	468

Anhang

4.4.16 $[Tp'W(CO)_2-\eta^2-C_2(NHBn)(SBn)]BF_4$ (**14-BF₄**)

	14-BF₄
Summenformel	C ₃₃ H ₃₇ B ₂ N ₇ O ₂ SWF ₄
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	877.22
Kristallsystem	Orthorombisch
Raumgruppe	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a / Å	14.0564(4)
b / Å	15.4889(4)
c / Å	16.3772(4)
α / °	90.00
β / °	90.00
γ / °	90.00
V / Å ³	3565.61(16)
Z	4
Form / Farbe	Block / Rot
ρ _{ber.} / g cm ⁻³	1.634
μ (mm ⁻¹)	3.361
λ _{MoKα} (Å)	0.71073
T / K	173(2)
gesammelte Reflexe	11290
Unterscheidbare Reflexe	9549
R _{int}	0.0497
Beobachtete Reflexe	26214
F(000)	1856
R ₁ ^a	0.0358
wR ₂ ^b	0.0565
GOF	0.943
Parameterzahl	458

Anhang

4.4.17 $[Tp'W(CO)_2-\eta^2-C_2(N\{NO\}Bn)(SBn)]BF_4$ (22- BF_4)

	22- BF_4
Summenformel	$0.66(C_{33}H_{37}BN_7O_2SW^+) + 0.34(C_{33}H_{36}BN_8O_3SW^+) \cdot BF_4^-$
Molekulargewicht / $g\ mol^{-1}$	887.08
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
$a / \text{\AA}$	14.167(4)
$b / \text{\AA}$	15.568(4)
$c / \text{\AA}$	16.351(4)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	90
$\gamma / ^\circ$	90
$V / \text{\AA}^3$	3606.26(16)
Z	4
Form / Farbe	Blöcke / grün
$\rho_{\text{ber.}} / g\ cm^{-3}$	1.634
$\mu\ (mm^{-1})$	3.325
$\lambda_{MoK\alpha}\ (\text{\AA})$	0.71073
T / K	173(2)
gesammelte Reflexe	9584
Unterscheidbare Reflexe	8606
R_{int}	0.0385
Beobachtete Reflexe	52163
$F(000)$	1763
R_1^a	0.0309
wR_2^b	0.0568
GOF	1.117
Parameterzahl	491

Anhang

4.4.18 $K[Tp'W(CO)_2-\eta^1-C(CN)(Sbn)] \cdot 1.5[18]crown-6$ ($K-[18]Krone-6-23$)

K-23	
Summenformel	$C_{38}H_{53}BKN_7O_8SW \cdot 2 \cdot C_7H_8$
Molekulargewicht / $g\ mol^{-1}$	1185.96
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P-1$
$a / \text{\AA}$	10.8108(4)
$b / \text{\AA}$	13.2365(5)
$c / \text{\AA}$	20.1573(8)
$\alpha / ^\circ$	94.789(2)
$\beta / ^\circ$	101.473(2)
$\gamma / ^\circ$	100.110(2)
$V / \text{\AA}^3$	2761.89(18)
Z	2
Form / Farbe	Blöcke / Blau
$\rho_{\text{ber.}} / g\ cm^{-3}$	1.426
$\mu\ (mm^{-1})$	2.261
$\lambda_{MoK\alpha}\ (\text{\AA})$	0.71073
T / K	123(2)
gesammelte Reflexe	14561
Unterscheidbare Reflexe	10128
R_{int}	0.0938
Beobachtete Reflexe	66856
$F(000)$	1216
R_1^a	0.0479
wR_2^b	0.0894
GOF	1.017
Parameterzahl	704

Anhang

4.4.19 $[Tp'W(CO)_2-\eta^2-CC(NH_2)(Sbn)]BF_4$ (**24-BF₄**)

	24-BF₄
Summenformel	C ₂₆ H ₃₁ BN ₇ O ₂ SW ⁺ · BF ₄ ⁻
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	787.11
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ /n
<i>a</i> / Å	11.5694(7)
<i>b</i> / Å	12.5856(7)
<i>c</i> / Å	21.5065(12)
α / °	90
β / °	105.470(3)
γ / °	90
<i>V</i> / Å ³	3018.1(3)9
<i>Z</i>	4
Form / Farbe	Blöcke / Blau
$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm ⁻³	1.732
μ (mm ⁻¹)	3.959
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ (Å)	0.71073
<i>T</i> / K	123(2)
gesammelte Reflexe	10032
Unterscheidbare Reflexe	7597
<i>R</i> _{int}	0.0482
Beobachtete Reflexe	103985
<i>F</i> (000)	1552
<i>R</i> ₁ ^a	0.0308
<i>wR</i> ₂ ^b	0.0652
GOF	1.003
Parameterzahl	418

Anhang

4.4.20 $[Tp'W(CO_2)-\eta^2-C_2(NHBn)(S)]$ (H-25)

	H-25
Summenformel	$C_{26}H_{30}BN_7O_2SW \cdot CH_2Cl_2$
Molekulargewicht / $g\ mol^{-1}$	784.21
Kristallsystem	Triclinic
Raumgruppe	$P / 1$
$a / \text{\AA}$	10.2494(4)
$b / \text{\AA}$	12.0625(5)
$c / \text{\AA}$	13.2719(5)
$\alpha / ^\circ$	87.887(2)
$\beta / ^\circ$	77.756(2)
$\gamma / ^\circ$	76.911(2)
$V / \text{\AA}^3$	1561.77(11)
Z	2
Form / Farbe	Plättchen / Rot
$\rho_{\text{ber.}} / g\ cm^{-3}$	0.71073
$\mu\ (mm^{-1})$	173(2)
$\lambda_{MoK\alpha}\ (\text{\AA})$	31.999
T / K	49025
gesammelte Reflexe	10814
Unterscheidbare Reflexe	7674
R_{int}	0.088
Beobachtete Reflexe	49025
F(000)	
R_1^a	0.049
wR_2^b	0.085
GOF	1.02
Parameterzahl	380

Anhang

4.4.21 $[Tp'W(CO)_2-\eta^2-C,C'-C_2(S)(NBn)-\kappa^2-S,N-Ir(bipy)_2]$ (27)

	27
Summenformel	$C_{48}H_{45}BIrN_9O_2SW \cdot 0.5 CH_2Cl_2$
Molekulargewicht / $g\ mol^{-1}$	1241.31
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P\ 2_1/n$
$a / \text{\AA}$	11.5939(2)
$b / \text{\AA}$	29.0587(6)
$c / \text{\AA}$	14.0915(3)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	102.8630(10)
$\gamma / ^\circ$	90
$V / \text{\AA}^3$	4628.34(16)
Z	4
Form / Farbe	Blöcke / Rot
$\rho_{\text{ber.}} / g\ cm^{-3}$	1.781
$\mu\ (mm^{-1})$	5.509
$\lambda_{MoK\alpha}\ (\text{\AA})$	0.71073
T / K	173(2)
gesammelte Reflexe	16760
Unterscheidbare Reflexe	11017
R_{int}	0.1031
Beobachtete Reflexe	85550
$F(000)$	2420
R_1^a	0.055
wR_2^b	0.1144
GOF	1.065
Parameterzahl	607

Anhang

4.4.22 $[Tp'W(CO)_2-\eta^2-C,C'-C_2(S)(NBn)-\kappa^2-S,N-Ru(Cp)(PPh_3)]$ (28)

	28
Summenformel	$C_{49}H_{49}BN_7O_2PRuSW \cdot 0.5 CH_2Cl_2$
Molekulargewicht / $g\ mol^{-1}$	1169.17
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P\ 2_1/n$
$a / \text{\AA}$	14.9838(11)
$b / \text{\AA}$	184749(16)
$c / \text{\AA}$	17.0744(15)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	97.988(4)
$\gamma / ^\circ$	90
$V / \text{\AA}^3$	4680.7(7)
Z	4
Form / Farbe	Blöcke / Rot
$\rho_{\text{ber.}} / g\ cm^{-3}$	1.659
$\mu\ (mm^{-1})$	2.963
$\lambda_{MoK\alpha}\ (\text{\AA})$	0.71073
T / K	173(2)
gesammelte Reflexe	20598
Unterscheidbare Reflexe	13452
R_{int}	0.0827
Beobachtete Reflexe	102281
$F(000)$	2332
R_1^a	0.0414
wR_2^b	0.082
GOF	1.021
Parameterzahl	610

Anhang

4.4.23 $[Tp'W(CO)_2-\eta^2-C,C'-C_2(S)(NBn)-\kappa^2-S,N-Ru(Cp)(PPh_3)]PF_6$ (**28-PF₆**)

	28-PF₆
Summenformel	C ₄₉ H ₄₉ BN ₇ O ₂ PRuSW ⁺ F ₆ P ⁻ · 0.5 C ₅ H ₁₂
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	1307.75
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C 2/c
a / Å	29.3953(7)
b / Å	12.6018(3)
c / Å	29.6552(6)
α / °	90
β / °	103.8900(10)
γ / °	90
V / Å ³	10664.1(4)
Z	8
Form / Farbe	Nadeln / Rot
ρ _{ber.} / g cm ⁻³	1.629
μ (mm ⁻¹)	2.606
λ _{MoKα} (Å)	0.71073
T / K	173(2)
gesammelte Reflexe	14244
Unterscheidbare Reflexe	8776
R _{int}	0.1225
Beobachtete Reflexe	71135
F(000)	5216
R ₁ ^a	0.06
wR ₂ ^b	0.1255
GOF	1.041
Parameterzahl	728

Anhang

4.4.24 [*TP*'*W*(*CO*)₂- η^2 -*C,C'*-*C*₂(*S*)(*NBn*)- κ^2]₂*Pd*] (**29**)

	29
Summenformel	C ₅₂ H ₅₈ B ₂ C ₁₀ N ₁₄ O ₄ PdS ₂ W ₂ · 1.5 C ₇ H ₈
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	1641.16
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ /n
<i>a</i> / Å	10.5872(3)
<i>b</i> / Å	16.9923(5)
<i>c</i> / Å	17.2727(5)
α / °	90
β / °	105.8920(10)
γ / °	90
<i>V</i> / Å ³	2988.61(15)
<i>Z</i>	2
Form / Farbe	Blöcke / Rot
$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm ⁻³	1.824
μ (mm ⁻¹)	4.27
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ (Å)	0.71073
<i>T</i> / K	173(2)
gesammelte Reflexe	10357
Unterscheidbare Reflexe	7583
<i>R</i> _{int}	0.0555
Beobachtete Reflexe	50321
<i>F</i> (000)	1622
<i>R</i> ₁ ^a	0.035
<i>wR</i> ₂ ^b	0.0757
GOF	0.946
Parameterzahl	355

Anhang

4.4.25 $[Tp'W(CO)_2-\eta^2-C_2(N(NC_5F_4)Bn)(SBn)]((BF_3)_2OH)$ (**30**- $\{(BF_3)_2OH\}$)

	30 - $\{(BF_3)_2OH\}$
Summenformel	$C_{38}H_{36}BF_4N_8O_2SW^+ \cdot HB_2F_6O^- \cdot CH_2Cl_2$
Molekulargewicht / $g\ mol^{-1}$	1177.02
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P-1$
$a / \text{\AA}$	12.895(7)
$b / \text{\AA}$	14.246(8)
$c / \text{\AA}$	15.250(8)
$\alpha / ^\circ$	101.146(10)
$\beta / ^\circ$	106.207(10)
$\gamma / ^\circ$	112.007(10)
$V / \text{\AA}^3$	2350.2(2)
Z	2
Form / Farbe	Plättchen
$\rho_{\text{ber.}} / g\ cm^{-3}$	1.663
$\mu\ (mm^{-1})$	2.702
$\lambda_{MoK\alpha}\ (\text{\AA})$	0.71073
T / K	150(2)
gesammelte Reflexe	11086
Unterscheidbare Reflexe	12344
R_{int}	0.0274
Beobachtete Reflexe	85921
$F(000)$	2896
R_1^a	0.0207
wR_2^b	0.0478
GOF	1.029
Parameterzahl	696

5. Literaturverzeichnis

- [1] a) P. A. Lindahl, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2004**, 9, 516–524; b) G. Jogl, L. Tong, *Biochem.* **2004**, 43, 1425–1431.
- [2] a) D. J. Evans, C. J. Pickett, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 268–275; b) L. M. C. Beltran, J. R. Long, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 325–334.
- [3] M. Ohba, H. Ōkawa, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 198, 313–328.
- [4] a) W. W. Seidel, M. Schaffrath, T. Pape, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7976–7979; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7798–7800.
- [5] a) K. Altenburger, J. Semmler, P. Arndt, A. Spannenberg, M. J. Meel, A. Villinger, W. W. Seidel, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013, 4258–4267; b) W. W. Seidel, M. J. Meel, F. Hupka, J. J. Weigand, *Dalton Trans.* **2010**, 624–631.
- [6] S. Tamke, J. Paradies, *Nachrichten aus der Chemie*, **2016**, 61, 536–539.
- [7] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem*, **1968**, 10, 247–422.
- [8] C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 3988–3989.
- [9] E. Evangelio, D. Ruiz-Molina, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 15, 2957–2971.
- [10] W. Kaim, B. Schwederski, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 1580–1588.
- [11] a) A. K. Powell, M. J. Went, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 439–445 b) D. Rodewald, C. Schulzke, D. Rehder, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 498; c) P. Sevillano, S. König, D. Himmel, O. Fuhr, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 2236–2240; d) P. Sevillano, O. Fuhr, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1783–1786; e) F.-E. Hong, Y.-C. Chang, C.-P. Chang, Y.-L. Huang, *Dalton Trans.* **2004**, 157–165; f) F.-E. Hong, Y.-C. Chang, R.-E. Chang, S.-C. Chen, B.-T. Ko, *Organometallics* **2002**, 21, 961–967.
- [12] M. Haehnel, S. Hansen, K. Schubert, P. Arndt, A. Spannenberg, H. Jiao, U. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 17556–17565.
- [13] H. G. Viehe, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 638; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, 2, 477.
- [14] M. O. Frederick, J. A. Mulder, M. R. Tracey, R. P. Hsung, J. Huang, K. C. M. Kurtz, L. Shen, C. J. Douglas, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2368–2369.

- [15] A. R. Petrov, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11804–11808.
- [16] A. R. Petrov, T. Bannenberg, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10503–10512.
- [17] J. C. Dewan, C. M. Giandomenico, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 4069–4074.
- [18] A. C. Filippou, W. Grünleitner, C. Völkl, P. Kiprof, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1188–1191; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1167–1169.
- [19] a) Y. Wang, da Silva, Joao J. R. Frausto, Pombeiro, Armando J. L., M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, R. A. Henderson, R. L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, *7*, 1183–1191; b) R. A. Henderson, Pombeiro, Armando J. L., R. L. Richards, Da Silva, João J. R. Fraústo, Y. Wang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, *7*, 1193–1999.
- [20] B. Witulski, C. Alayrac, *Sci. Synth.* **2006**, *24*, 933–956.
- [21] A. Moyano, F. Charbonnier, A. E. Greene, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2919–2922.
- [22] B. Zwanenburg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1989**, *108*, 122.
- [23] W. M. Stalick, R. N. Hazlett, R. E. Morris, *Synthesis* **1988**, *1988*, 287–290.
- [24] a) P. A. Bianconi, I. D. Williams, M. P. Engeler, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 311–313; b) R. N. Vrtis, C. P. Rao, S. G. Bott, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7564–7566.
- [25] G. Maier, C. Rohr, *Liebigs Ann.* **1996**, *3*, 307–309.
- [26] a) O. T. Summerscales, F. G. Cloke, P. B. Hitchcock, J. C. Green, N. Hazari, *Science* **2006**, *311*, 829–831; b) P. L. Arnold, Z. R. Turner, R. M. Bellabarba, R. P. Tooze, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 77–79.
- [27] D. Vijay, G. N. Sastry, *Theochem.* **2005**, *732*, 71–78.
- [28] W. W. Seidel, M. J. Meel, M. Schaffrath, T. Pape, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *21*, 3526–3532.
- [29] W. W. Seidel, M. J. Meel, U. Radius, M. Schaffrath, T. Pape, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9616–9629.
- [30] W. W. Seidel, M. Schaffrath, T. Pape, *Chem. Comm.* **2006**, 3999–4000.

- [31] a) K. Stahl, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 533, 73–82; b) K. Stahl, A. El-Kholi, U. Müller, K. Dehnicke, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 316, 95–104; c) K. Stahl, U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 527, 7–16.
- [32] a) H. Hofmeister, K. Annen, H. Laurent, R. Wiechert, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 720–722; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, 9, 727–729 b) X. Nie, G. Wang, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 4734–4741.
- [33] C. C. Philipp, P. S. White, J. L. Templeton, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3825–3830.
- [34] G. Peyronel, A. C. Fabretti, G. C. Pellacani, *J. Inorg. Nuc. Chem.* **1973**, 35, 973–977.
- [35] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 588–595.
- [36] J. L. Templeton, *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, 29, 1–99.
- [37] a) S. Anderson, D. J. Cook, A. F. Hill, *Organomet.* **1997**, 16, 5595–5597; b) L. D. Durfee, I. P. Rothwell, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1059–1079.
- [38] W. Dachtler, *Dissertation*, **2013**.
- [39] Y. Li, S. Das, S. Zhou, K. Junge, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 9727–9732.
- [40] C. J. Adams, A. Baber, S. Boonyuen, N. G. Connelly, B. E. Diosdado, A. Kantacha, A. G. Orpen, E. Patrón, *Dalton Trans.* **2009**, 9746–9758.
- [41] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**.
- [42] K. Helmdach, J. Rüger, A. Villinger, W. W. Seidel, *Chem. Comm.* **2016**, 52, 2616–2619.
- [43] C. Timmermann, *Masterarbeit* **2016**.
- [44] S. Patai, *Carbon-Nitrogen Double Bonds* **1970**, John Wiley & Sons.
- [45] P. Pyykko, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 12770–12779.
- [46] W. W. Seidel, M. D. Ibarra Arias, M. Schaffrath, M. C. Jahnke, A. Hepp, T. Pape, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 4791–4800.
- [47] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 823–840; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, 11, 831–847.
- [48] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 877–910.
- [49] Y. Ito, T. Konoike, T. Harada, T. Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1487–1493.
- [50] a) A. Horsfield, A. Wassermann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 187–188; b) R. Prins, A. R. Korswagen, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 25, C74–C76; c) M. Reiners, D.

- Baabe, P. Schweyen, M. Freytag, P. G. Jones, M. D. Walter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016** *in press*.
- [51] B. Krebs, J. Mandt, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 1130–1137.
- [52] E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [53] a) B. de Bruin, D. G. H. Hetterscheid, A. J. J. Koekkoek, H. Grützmacher, *Prog. Inorg. Chem.* **2007**, *55*, 247; b) A. I. O. Suarez, V. Lyaskovskyy, J. N. H. van Reek, J. I. van der Vlugt, B. de Bruin, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12470–12760; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12510–12529.
- [54] M.-H. Le Tadic-Biadatti, A.-C. Callier-Dublanchet, J. H. Horner, B. Quiclet-Sire, S. Z. Zard, M. Newcomb, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 559–563.
- [55] T. Büttner, J. Geier, G. Frison, J. Harmer, C. Calle, A. Schweiger, H. Schönberg, H. Grützmacher, *Science* **2005**, *307*, 235–238.
- [56] W. W. Seidel, W. Dachtler, T. Pape, *Z. anorg. allg. Chem.* **2012**, *638*, 116–121.
- [57] F. J. Lalor, S. A. O'Neill, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 249–265.
- [58] W. W. Seidel, W. Dachtler, J. Semmler, M. Tänzler, M. Folk, A. Villinger, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 14702–14711.
- [59] W. W. Seidel, B. L. Sánchez, M. J. Meel, A. Hepp, T. Pape, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 936–943.
- [60] a) T.-T. Zhang, X.-X. Qi, J. Jia, H.-S. Wu, *J. Mol. Model.* **2012**, *18*, 4615–4624; b) K. Saito, Y. Sarukawa, K. Tsuge, T. Konno, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 3909–3913; c) T. Kawamoto, Y. Takino, K. Sakoda, T. Konno, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 1264–1266.
- [61] S. Ladouceur, E. Zysman-Colman, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 2985–3007.
- [62] a) J. Chatt, G. J. Leigh, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., A* **1969**, 1674; b) S. Patra, B. Sarkar, S. M. Mobin, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6469–6473; c) M. K. Biswas, S. C. Patra, A. N. Maity, S.-C. Ke, N. D. Adhikary, P. Ghosh, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6687–6699; d) S. Bellinger-Buckley, T.-C. Chang, S. Bag, D. Schweinfurth, W. Zhou, B. Torok, B. Sarkar, M.-K. Tsai, J. Rochford, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 5556–5567; e) M. I. Bruce, K. Costuas, T. Davin, B. G. Ellis, J.-F. Halet, C. Lapinte, P. J. Low, M. E. Smith, B. W. Skelton, L. Toupet, *Organomet.* **2005**, *24*, 3864–3881; f) J. Heck, G. Lange, M. Malessa, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 659–668; g)

- T. Kundu, D. Schweinfurth, B. Sarkar, T. K. Mondal, J. Fiedler, S. M. Mobin, V. G. Puranik, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 13429–13440; h) P. Mondal, H. Agarwala, R. D. Jana, S. Plebst, A. Grupp, F. Ehret, S. M. Mobin, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 7389–7403; i) F. Paul, B. G. Ellis, M. I. Bruce, L. Toupet, T. Roisnel, K. Costuas, J.-F. Halet, C. Lapinte, *Organomet.* **2006**, 25, 649–665.
- [63] Y. Uemura, D. Kido, Y. Wakisaka, H. Uehara, T. Ohba, Y. Niwa, S. Nozawa, T. Sato, K. Ichiiyanagi, R. Fukaya, *Angew. Chem.* **2016**, 4, 1386–1389; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 1364–1367.
- [64] A. A. Hummer, P. Heffeter, W. Berger, M. Filipits, D. Batchelor, G. E. Buchel, M. A. Jakupc, B. K. Keppler, A. Rompel, *J. Med. Chem.* **2013**, 56, 1182–1196.
- [65] H. G. O. Becker, R. Beckert, *Organikum. Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [66] G. M. Sheldrick, **2013**, SHELXS–2013.
- [67] G. M. Sheldrick, **2013**, SHELXL–2013.
- [68] G. M. Sheldrick, **2004**, SADABS 2.
- [69] a) G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176–2179; b) Peter H. M. Budzelaar, **2005**, gNMR 5.06
- [70] T. Spalek, P. Pietrzyk, Z. Sojka, *J. Chem. Inf. Model.* **2005**, 45, 18–29.
- [71] a) Gaussian 09, Revision E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox,

Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, et al., **2009**; b) C. W. Bauschlicher, H. Partridge, *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, 231, 277-282; c) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648-5652; d) A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **1988**, 38, 3098-3100; e) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, 37, 785-789; f) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200-1211. g) D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* **1990**, 77, 123-141; h) J. M. L. Martin, A. Sundermann, *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 3408-3420. i) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, 7, 3297-3305.